UNIVERSITÉ DE STRASBOURG - FACULTÉ DE PHARMACIE

Année scolaire 1941-1942 N° 293

Contribution à l'Etude des Radicaux Libres : LE TRIPHENYLMETHYLE Ses Homologues et ses Analogues

THÈSE

Présentée et soutenue publiquement le Juillet 1942

A LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE STRASBOURG

pour obtenir le grade de Docteur de l'Université

(Mention Pharmacie)

PAR

ANDRÉ-MAURICE HIRSCH

Pharmacien

Ex-Assistant à la Faculté de Pharmacie de Strasbourg

Lauréat - Médaille d'Or de la Faculté

EXAMINATEURS { M. VOLMAR, Professeur, *Président.*
M. CORDIER, Professeur, *Juge.*
Mme LALLEMAND, Agrégée, Chargée de Cours, *Juge.*

CLERMONT-FERRAND-PARIS
IMPRIMERIES PAUL VALLIER

1942

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG -- FACULTÉ DE PHARMACIE

Année scolaire 1941-1942 N° 293

Contribution à l'Etude des Radicaux Libres : LE TRIPHENYLMETHYLE

Ses Homologues et ses Analogues

THÈSE

Présentée et soutenue publiquement le Juillet 1942

A LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE STRASBOURG

pour obtenir le grade de Docteur de l'Université

(Mention Pharmacie)

PAR

ANDRÉ-MAURICE HIRSCH

Pharmacien

Ex-Assistant à la Faculté de Pharmacie de Strasbourg

Lauréat - Médaille d'Or de la Faculté

EXAMINATEURS

M. VOLMAR, Professeur, *Président.*

M. CORDIER, Professeur, *Juge.*

Mme LALLEMAND, Agrégée, Chargée de Cours, *Juge.*

CLERMONT-FERRAND-PARIS

IMPRIMERIES PAUL VALLIER

1942

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

FACULTÉ DE PHARMACIE

ADMINISTRATION

MM. A. SARTORY, *Doyen*, C. ✻, I. ✿, C. ❁
VOLMAR, *Assesseur*, ✻, I. ✿
MARANDON, *Secrétaire*, ✻, ⅄, , ✿

DOYEN HONORAIRE

M. JADIN, O. ✻, I. ✿, ❁

PROFESSEURS

MM. A. SARTORY, C. ✻, I. ✿, C. ❁	Bactériologie.
LAVIALLE, ✻, I. ✿, ❁	Botanique.
VOLMAR, ✻, I. ✿	Chimie organique.
GUILLAUME, O. ✻, ⅄, I. ✿, ❁	Pharmacie galénique.
LAPP, I. ✿	Chimie analytique.
CORDIER, ✿	Pharmacie chimique.
R. SARTORY, ✿, ❁	Matière médicale.

MAITRE DE CONFÉRENCE

M. DUQUENOIS	Toxicologie.

PROFESSEUR HONORAIRE

M. JADIN, O. ✻, I. ✿, ❁

COURS COMPLÉMENTAIRE

MM. A. SARTORY	Hygiène.
LAVIALLE	Hydrologie.
VOLMAR	Chimie minérale.
GUILLAUME	Zoologie.
LAPP	Physique.
PRÉLOT	Législation et Déontologie.
CORDIER	Chimie biologique.
R. SARTORY	Cryptogamie.
Mme LALLEMAND	Pharmacodynamie.

CHEFS DE TRAVAUX PRATIQUES

M. COLLARD, ⅄, I. ✿	Chimie pharmaceutique.
Mme LALLEMAND, ✿	Chimie et Physique.
MM. JÆGER	Histoire naturelle.
LEDOUX	Bactériologie et Parasitologie.

A Mon Président de Thèse :

MONSIEUR LE PROFESSEUR VOLMAR

PROFESSEUR DE CHIMIE GÉNÉRALE
A LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE STRASBOURG
MEMBRE CORRESPONDANT DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
CHEVALIER DE LA LÉGION D'HONNEUR

Hommage de respectueuse reconnaissance.

A Mes Juges :

MONSIEUR LE PROFESSEUR CORDIER

PROFESSEUR DE PHARMACIE CHIMIQUE
A LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE STRASBOURG

MADAME LALLEMAND

CHARGÉE DU COURS DE PHARMACODYNAMIE
A LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE STRASBOURG
AGRÉGÉE DE L'UNIVERSITÉ

Hommage de déférente gratitude.

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

A MA MÈRE

A MES FRÈRES ET SŒUR

A MA FAMILLE

A MONSIEUR LUCIEN DREYFUS

Témoignage modeste d'une amitié très vive.

INTRODUCTION

Ce n'est pas sans tristesse et sans regrets que nous évoquons nos souvenirs d'*Alsace*, au moment de présenter au Jury qui nous fit l'honneur d'en accepter l'examen, ce Travail qui doit clore un cycle d'études faites à la *Faculté de Pharmacie de Strasbourg*.

Voici quatre ans que notre Maître, M. le Professeur VOLMAR, *Chevalier de la Légion d'Honneur, Membre Correspondant de l'Académie de Médecine*, nous accueillit dans ses Laboratoires pour y effectuer sous son experte direction, les recherches qui devaient nous permettre d'acquérir le titre de Pharmacien Supérieur.

La guerre nous obligea d'abord à ajourner notre projet ; un mal contracté à l'Armée durant les hostilités mit ensuite obstacle à notre retour au Laboratoire, tandis que les circonstances, à notre regret, nous empêchèrent de reprendre nos fonctions d'Assistant à la Chaire de Chimie Générale de la Faculté, et de poursuivre l'Idéal que nous nous étions tracé.

Telles sont les raisons pour lesquelles nous présentons, non pas les résultats d'un travail expérimental, mais les modestes conclusions que nous avons pu tirer de recherches bibliographiques sur les Radicaux Libres, le *Triphénylméthyle, ses Homologues et ses Analogues*.

Si malgré les souffrances de ces derniers mois, nous avons pu mener à bien ce travail, c'est à notre Maître, M. le Professeur VOLMAR que nous le devons, et nous lui en exprimons toute notre gratitude. Qu'il sache que les heures passées dans ses *Laboratoires de la Faculté de Pharmacie de Strasbourg* furent pour nous parmi les meilleures ; les travaux exécutés sous son autorité parmi les plus agréables. Qu'il sache combien nous sont précieux les conseils qu'il ne cesse de nous prodiguer, combien réconfortantes ses marques d'estime et de sympathie. Qu'il sache que notre regret du moment c'est de ne pouvoir lui dire d'une façon plus chaleureuse notre reconnaissance émue, dans la crainte où nous nous trouvons, de mal transcrire nos sentiments.

Nous exprimons également notre gratitude à M. le Professeur CORDIER et Madame LALLEMAND, Agrégée-Chargée de Cours, qui nous firent l'honneur de juger notre travail.

Qu'il nous soit enfin permis d'adresser une pensée affectueuse aux camarades qui souffrent en captivité ; de dire un merci cordial à ceux qui dans l'adversité sont restés nos amis — ces derniers sont heureusement trop nombreux pour que nous les citions tous individuellement.

*
* *

Le Travail que nous présentons est divisé en trois parties.

La Première Partie, « le *triphénylméthyle* », est divisée en quatre chapitres, savoir :

CHAPITRE I : Historique.
CHAPITRE II : Préparations.
CHAPITRE III : Propriétés Physiques.
CHAPITRE IV : Propriétés Chimiques.

La Deuxième Partie est relative aux Homologues et aux Analogues du *triphénylméthyle*. Elle se compose de quatre chapitres :

CHAPITRE I : Homologues du *triphénylméthyle*.
CHAPITRE II : Analogues du *triphénylméthyle*.
CHAPITRE III : Les Biradicaux.
CHAPITRE IV : Radicaux à double liaison.

La Troisième Partie a trait à la constitution du *triphénylméthyle* et à celle de ses *analogues*.

Pour terminer ce travail bibliographique, nous avons, dans une brève Conclusion, résumé les points principaux et donné quelques vues personnelles.

PREMIÈRE PARTIE

LE TRIPHENYLMETHYLE

CHAPITRE PREMIER

HISTORIQUE

En 1787, LAVOISIER utilisait pour la première fois le terme « *radical* ». Six ans plus tard, il opposait les *radicaux simples* — métaux et métalloïdes — de la *chimie minérale*, aux « *radicaux à deux ou quatre bases* » — carbone, hydrogène, azote et phosphore — de la *chimie organique*.

En 1837, DUMAS et LIEBIG (17) affirmaient qu'en *chimie minérale* les *radicaux* sont *simples*, et *composés* en *chimie organique*.

Tout récemment, DARMOIS définissait les *radicaux* comme « un ensemble d'atomes se déplaçant en bloc, ces molécules incomplètes ne devant pas être confondues avec des ions » (15).

A la suite des travaux de GAY-LUSSAC sur le *cyanogène* (1815), de DUMAS et BOULLAY sur l'*éthyle* (1828), de LIEBIG et WOEHLER sur le *Benzoile* (1832), se posa la question de l'existence des « *radicaux libres* », et à dater de cette époque s'engagea une vive polémique entre les chercheurs qui affirmaient cette existence, et ceux qui tels LAURENT, GERHARD, HOFFMANN, qualifiaient d'hérésie cette assertion.

En 1841 (11), BUNSEN signale l'existence « d'un *atome organique* ou *radical* », le *cacodyle*. Il confirme sa découverte en 1842, et ajoute que son radical, analogue à un métal, est isolable à l'état libre (12 et 13).

En 1848, Frankland (20) obtient les radicaux libres *éthyle* et *méthyle* par action du *potassium* sur le *cyanure d'éthyle,* puis par action du *zinc* à 150° (21 et 22) — ou des rayons solaires en présence d'un catalyseur, le *mercure* (23) — sur *l'iodure de méthyle* ou *d'éthyle.*

En 1849, Kolbe, par décomposition électrolytique de divers sels d'acides organiques, obtenait également le *méthyle* et *l'éthyle* (65).

Tous ces essais n'ont aujourd'hui qu'un intérêt historique, car rien à l'époque ne permettait d'affirmer à coup sûr, que le *cacodyle* de Bunsen, le *méthyle* et l'*éthyle* de Frankland et Kolbe, répondaient plutôt à la constitution d'un radical libre qu'à celle d'une formule double.

Vers la fin du XIX^{e} siècle, bien que violemment attaquée, la notion de radical libre n'en a pas moins ses partisans, et c'est ainsi que Nef (69) voulut voir dans *l'oxyde de carbone, l'acide cyanhydrique* et les *carbilamines,* des radicaux libres à carbone bivalent.

Mais ce n'est qu'à partir de 1897, à la suite des travaux qui amenèrent Gomberg à la découverte du *triphénylméthyle,* que la question des *radicaux libres* put être envisagée de façon vraiment objective. Sans doute, Gomberg n'eut-il pas que des partisans, — Tchitchibabine, persista toujours dans son idée première suivant laquelle un « *radical* » ne pouvait exister à l'état « *libre* » par définition — il n'en reste pas moins que ses expériences eurent une portée considérable sur l'évolution de tout un chapitre de la Chimie, et si le « pourquoi » des *radicaux libres* n'est pas encore absolument connu, le fait même de leur existence est généralement admis aujourd'hui.

A la suite de la découverte du *triphénylméthane* par Kekulé et Franchimont, on chercha à préparer le *tétraphénylméthane,* mais les essais de condensation du *triphénylcarbinol* et du *benzène* en présence d'*anhydride phosphorique,* et du *benzène* avec le *tétrachlorure de carbone* en présence de *chlorure d'aluminium* selon la technique de Friedel et Craft, restèrent sans résultats ; Gomberg (28) essaya alors la décomposition du *triphénylméthane-azo-benzène.*

Cet azoïque, chauffé à 110°, se décompose avec dégagement d'*azote* et formation de *tétraphénylméthane,* suivant la réaction :

$$(C^6H^5)^3CN{=}N(C^6H^5) \;=\; N^2 + (C^6H^5)^3C{-}(C^6H^5)$$

Pour identifier le *tétraphénylméthane* obtenu, Gomberg fit une détermination de poids moléculaire, puis transforma son carbure en

un dérivé tétranitré, qui, contrairement aux dérivés moins substitués du *méthane,* ne donnait aucune coloration par addition de *potasse alcoolique,* ce qui prouvait que le *méthane* était totalement substitué, c'est-à-dire qu'il ne restait plus dans la molécule aucun atome d'*hydrogène* soudé au carbone central. Pour confirmer sa démonstration, GOMBERG (29) se proposa de réaliser la préparation d'un homologue supérieur du *tétraphénylméthane,* l'*hexaphényléthane,* dans lequel les deux carbones centraux sont également substitués par des groupes *phényle.* Partant de là, GOMBERG préparerait le dérivé héxanitré, qui, si son hypothèse était exacte, ne devait donner avec la *potasse alcoolique* aucune coloration.

Pour préparer l'*hexaphényléthane,* GOMBERG fit réagir le *sodium* sur du *bromure* ou du *chlorure de triphénylméthane.* La réaction ne se déclancha pas (Comparez BACHMANN, préparation du Triphénylméthyle, page 14). En remplaçant le *sodium* par de l'*argent,* il obtint après ébullition de plusieurs heures, un précipité blanc, — cristallin, exempt de chlore, fondant à 185° et peu soluble dans les solvants organiques ordinaires — qu'il considéra comme l'*hexaphényléthane* cherché. Mais l'analyse quantitative révéla un pourcentage en carbone beaucoup trop faible, et GOMBERG dut reconnaître que son produit n'était pas de l'*hexaphényléthane* : par action d'un métal sur le *chlorure de triphénylméthane,* il avait en effet obtenu un produit oxygéné.

GOMBERG recommença son expérience, et pour éviter l'action de l'*oxygène* partit d'*argent* réduit, exempt d'oxyde, et opéra à l'abri de l'air. Dans ces conditions, le produit obtenu restait dissous dans le *benzène,* et devenait si actif que GOMBERG le considéra non pas comme de l'*hexaphényléthane* mais comme le radical libre $(C^6H^5)^3C$- qu'il nomma *triphénylméthyle.*

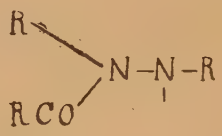
A la suite de ces travaux, d'autres chercheurs, et plus particulièrement SCHLENK et ses élèves, découvrirent des radicaux libres de constitution analogue à celle du *triphénylméthyle.* Nous aurons l'occasion de les étudier dans la deuxième partie de ce travail.

Aujourd'hui, les *radicaux* libres connus ne sont pas exclusivement des carbures dans lesquels existe un carbone trivalent. PASCAL, dans le *Traité de Chimie Organique de Grignard* en donne de nombreux autres exemples. On connait actuellement des *radicaux libres* à carbone bivalent, à azote tétravalent ou bivalent, à oxygène monovalent et même des radicaux libres acycliques.

Avant de terminer ce chapitre, signalons aussi les travaux de Goldschmidt (25) sur les radicaux à azote bivalent du type

$$(C^6H^5)^2\,N\text{-}N\text{-}C^6H^5$$

et (27) du type



de Schönberg (106) sur les radicaux à soufre monovalent du type C^6H^5-S-, de Wittig (127) sur les radicaux du type $(C^6H^5)^2CCN$, de Leo (66) sur les radicaux contenant plusieurs atomes de carbone trivalents, du type $C^6H^3[C(C^6H^5)^2]^3$. Récemment enfin Dull et Simons (16) admirent l'existence de radicaux *phényle* libres, et Paneth (70), Polanyi (71), Rice et Dooley (73) reprirent la question non résolue de l'*éthyle* et du *méthyle*.

CHAPITRE DEUXIÈME

PRÉPARATION DU TRIPHENYLMETHYLE

Nous distinguerons dans ce chapitre, d'une part les préparations proprement dites, d'autre part les modes de formation.

I) PRÉPARATIONS

De façon générale, les métaux réagissant à l'abri de l'air sur les solutions d'*halogénures de triphénylméthane,* donnent naissance à un carbure particulièrement actif, le *triphénylméthyle.* Le produit auquel on aboutit est le même quel que soit le métal auquel on ait fait appel pour la préparation, mais le processus de formation, lui, est différent selon qu'on s'adresse au *magnésium* ou à d'autres métaux, *zinc, argent, cuivre, mercure.* Nous considérerons séparément les deux cas.

A. — Préparation a partir du Zinc, Argent, Cuivre, Mercure.

(Procédé Gomberg)

Gomberg (29) a montré que contrairement au *sodium,* l'*argent réduit* réagit dès les températures ordinaires sur une solution benzénique de *chlorure de triphénylméthane,* avec formation d'un précipité blanc, le *peroxyde de triphénylméthyle,* — si l'on opère en présence d'air — ou d'un composé soluble et chimiquement actif, — le *triphénylméthyle* — si l'on opère à l'abri de l'air.

Avec le *mercure,* la réaction est plus violente et plus rapide. Elle marche encore mieux avec le *zinc* — granulé ou pulvérulent et exempt d'oxyde — agissant sur le *chlorure de triphénylméthane* dissous dans le *benzène,* ou sur le *bromure de triphénylméthane* dissous dans l'*éther* ou le *chloroforme* (29). Wieland (122) et Schmidlin (104) préconisent l'usage du *cuivre* au préalable dégraissé par lavage à l'eau, l'alcool, l'éther, puis séchage à 350° durant quelques jours.

Dans ces conditions, le *zinc* enlève le *chlore* du *chlorure de triphénylméthane,* selon la réaction :

$$2(C^6H^5)^3CCl + Zn = ZnCl^2 + 2(C^6H^5)^3C$$

Le *triphénylméthyle* formé se dissout en jaune dans le *benzène,* tandis que le *chlorure de zinc* qui prend également naissance au cours de la réaction s'unit au *chlorure de triphénylméthane* restant, et donne un sel double qui se rassemble en un produit huileux au fond du vase à réaction.

La solution benzénique jaune résultant de l'attaque du métal par le *chlorure de triphénylméthane* est filtrée sous pression réduite et évaporée. Le résidu est lavé plusieurs fois à l'*éther,* puis repris à chaud par de l'*acétone* ou du *formiate d'éthyle.* Le *triphénylméthyle* cristallise à froid.

Toutes ces opérations sont à faire en outre à l'abri de l'air, et dans une atmosphère de gaz carbonique sec, pour éviter la peroxydation instantanée du *triphénylméthyle.* De plus, vu la grande activité du *radical,* il est nécessaire de le préparer dans un appareil de verre, sans ajutage de liège ou de caoutchouc.

Bachmann et Wiselogle (5) ont signalé que le *sodium* peut, dans certaines conditions, réagir également sur le *chlorure de triphénylméthane* en solution éthérée ; mais le métal s'allie de suite au radical qui ne reste pas à l'état libre. (Voir également action du sodium sur le *triphénylméthyle,* Schlenk, page 30).

B. — Préparation a partir du Magnésium.
(Procédé Schmidlin)

Contrairement à ce que l'on pourrait supposer, le *magnésium* ne réagit pas sur les solutions d'*halogènures de triphénylméthane* ; il faut l'activer par addition d'une trace d'*iode* (41 et 90). Dans ce cas, il se dissout dans le *chlorure de triphénylméthane* et donne un *organo-magnésien.* Cet *organo-magnésien* réagit sur l'excès de *chlorure de triphénylméthane* pour donner le *triphénylméthyle* (92 et 94) selon la réaction :

$$(C^6H^5)^3CCl + (C^6H^5)^3C\text{-}Mg\text{-}Cl = MgCl^2 + (2C^6H^5)^3C$$

Il faut éviter un excès de *magnésium* et d'*iode,* et ne pas chauffer à trop haute température.

Le traitement à appliquer à la solution jaune obtenue est le même que celui indiqué dans la méthode de Gomberg. Le *triphénylméthyle* résultant est identique à celui que permet de préparer le procédé Gomberg.

II. — MODES DE FORMATION

Les modes de formation du *triphénylméthyle* sont relativement nombreux. Nous les avons classés d'après les matières premières auxquelles ils font appel.

A. — Décomposition des Halogénures du Triphénylméthane

1° *Action du courant électrique sur une solution de chlorure ou de bromure de triphénylméthane dans de l'anhydride sulfureux liquide.*

L'électrolyse se fait suivant le processus :

$$(C^6H^5)^3CCl = Cl^- + (C^6H^5)^3C^+$$

2° *Action du bromure ou de l'iodure de phénylmagnésium sur le chlorure de triphénylméthane.*

Freund (24), puis Gomberg et Cone préparèrent la *tétraphénylméthane* en versant une solution éthérée de *bromure de phényl-magnésium* dans une solution benzénique de *chlorure de triphénylméthane.*

Mais il se développe une coloration jaune due à la formation de *triphénylméthyle* à côté de quantités variables de *triphénylméthane, tétraphénylméthane* et *triphénylcarbinol.*

Dans les mêmes conditions, l'*iodure de phényl-magnésium* ne donne d'après Schmidlin (99), ni *triphénylméthane,* ni *tétraphénylméthane,* mais exclusivement du *triphénylméthyle* et du *diphényle,* selon la réaction :

$$2(C^6H^5)^3CCl + 2(C^6H^5)MgI =$$
$$2(C^6H^5)^3C + C^6H^5 - C^6H^5 + 2MgICl$$

Grignard (49) confirme l'exactitude de ces faits.

3° *Action du triphénylméthyle-sodium sur le chlorure de triphénylméthane.*

Schlenk (80 et 83) signale qu'en mélangeant une solution de

chlorure de triphénylméthane et une solution de *triphénylméthyle-sodium*, on obtient du *triphénylméthyle* et du *chlorure de sodium*.

4° *Action du nickel-carbonyle sur du chlorure de triphénylméthane.*

Si l'on fait réagir à 40° du *nickel-carbonyle* sur du *chlorure de triphénylméthane*, le *nickel-carbonyle* se décompose en *nickel* et *oxyde de carbone*.

Le *nickel* réagissant sur le *chlorure de triphénylméthane* libère du *triphénylméthyle* qui ne se combine pas à l'*oxyde de carbone* naissant (76).

5° *Action du bromure de triphénylméthane sur l'éther diéthylique du phosphite de soude.*

A. Arbusow et B. Arbusow (3) faisant réagir l'*éther diéthylique* du *phosphite de soude* sur un *halogénure* du *triphénylméthane* pensaient provoquer la réaction suivante :

$$(C^6H^5)^3CX + NaOP(OC^2H^5)^2 = NaX + (C^6H^5)^3C\text{-}PO(OC^2H^5)^2$$

Leurs prévisions ne se réalisèrent que partiellement. Ils n'observèrent en effet la réaction précédente qu'avec le dérivé *chloré du triphénylméthane*. Avec le dérivé *bromé* par contre, ils obtinrent en opérant dans une atmosphère d'*azote*, du *triphénylméthyle* en quantité appréciable selon la réaction :

$$(C^6H^5)^3CBr + NaOP(OC^2H^5)^2 =$$
$$NaBr + (C^6H^5)^3C + (C^2H^5O)^2PO$$

B. — Décomposition du chlorure de l'acide triphénylacétique

1° *Action de l'argent réduit sur le chlorure de l'acide triphénylacétique.*

L'*argent* réduit, au contact d'une solution benzénique du *chlorure* de l'*acide triphénylacétique*, provoque au bout de quelques jours un dégagement gazeux d'*oxyde de carbone* et l'apparition d'une coloration jaune due à la formation de *triphénylméthyle* (99).

$$(C^6H^5)^3C\text{-}COCl + Ag = CO + AgCl + (C^6H^5)^3C$$

2° *Action de l'iodure de phénylmagnésium sur le chlorure de l'acide triphénylacétique.*

L'*iodure de phényl-magnésium* se comporte comme un métal vis-à-vis du *chlorure* de l'*acide triphénylacétique*, en libérant de *l'oxyde de carbone*, et en donnant naissance à du *triphénylméthyle*.

$$2C^6H^5\text{-MgI} + 2(C^6H^5)^3C\text{-COCl} =$$
$$2(C^6H^5)^3C + 2CO + C^6H^5\text{-}C^6H^5 + 2MgICl$$

Telle est la réaction qui se produit à froid. A chaud, on obtient non du *triphénylméthyle*, mais du *triphénylméthane* et du *triphénylcarbinol*. Dans les mêmes conditions, le *bromure de phényl-magnésium* donne de la *benzopinacoline*, sans dégagement d'*oxyde de carbone* (99).

C. — Décomposition du triphénylméthyle-sodium

1° *Action de l'air sur le triphénylméthyle-sodium.*

Le *triphénylméthyle-sodium* en solution éthérée est orangé. A l'air la coloration vire au jaune avant de devenir incolore. Ce changement de coloration est du à la formation de *triphénylméthyle* (jaune) qui se peroxyde (incolore) (80).

$$2(C^6H^5)^3C\text{-Na} + O^2 = Na^2O^2 + 2(C^6H^5)^3C$$

2° *Action du triphénylméthyle-sodium sur le chlorure de triphénylméthane.*

(Voir page 15).

3° *Action du triphénylméthyle-sodium sur la benzophénone* (83).

Le *triphénylméthyle-sodium* ne se condense pas avec la *benzophénone* en *pentaphényléthanol*. Il se forme, dans ces conditions, un mélange de *triphénylméthyle* (jaune) et de *benzophénone sodée* (bleue) en équilibre avec le mélange *benzophénone, triphénylméthyle-sodium*.

La solution résultante est verte.

$$(C^6H^5)^3C\text{-Na} + CO(C^6H^5)^2 \rightleftharpoons (C^6H^5)^3C + NaOC(C^6H^5)^2$$

4° *Action du triphénylméthyle-sodium sur le chlorure de benzophénone* (85).

Schlenk faisant réagir le *triphénylméthyle-sodium* sur le *chlorure de benzophénone* obtint de l'*octaphénylpropane*, selon la réaction :

$$(C^6H^5)^3C\text{-}Na + (C^6H^5)^2CCl^2 = 2NaCl + (C^6H^5)^3C - \underset{\displaystyle C^6H^5}{\overset{\displaystyle C^6H^5}{C}} - C(C^6H^5)^3$$

L'*octaphénylpropane* instable se décompose en donnant du *triphénylméthyle* et du *pentaphénylléthyle* selon l'équation.

$$(C^6H^5)^3\text{—}C(C^6H^5)^2\text{—}C(C^6H^5)^3 \rightarrow (C^6H^5)^3C - \underset{\displaystyle C^6H^5}{\overset{\displaystyle C^6H^5}{C}} - + (C^6H^5)^3C$$

D. — Décomposition du pentaphényléthane

Schlenk (75) chauffant en tube scellé et en atmosphère carbonique du *pentaphénylléthane* dissous dans des solvants à points d'ébullition élevés, observait le jaunissement de la solution primitivement incolore. Il se formait du *triphénylméthyle* par dissociation du *pentaphénylléthane* selon le pointillé :

$$(C^6H^5)^3C - \vdots - CH(C^6H^5)^2$$

et du *tétraphénylléthane symétrique* résultant de la condensation du radical *diphénylméthyle* libéré lors de la décomposition.

E. — Action du brome sur l'hydrazotriphénylméthane (120)

L'*hydrazotriphénylméthane*, traité par un oxydant tel que l'*acide chromique* ou le *permanganate de potassium*, dégage de l'*azote* et donne naissance à du *triphénylcarbinol* :

$$(C^6H^5)^3C\text{-}NH\text{-}NH\text{-}C(C^6H^5)^3 + O^2 = 2(C^6H^5)^3COH + N^2$$

Le *brome* en solution diluée donne de *l'azotritane*, qui à zéro degré déjà, libère quantitativement son *azote* ; il se forme du *triphénylméthyle* :

$$(C^6H^5)^3C\text{-}NH\text{-}NH\text{-}C(C^6H^5)^3 + Br^2 = 2HBr + 2(C^6H^5)^3C + N^2$$

Le *brome* en solution concentrée donne du *pentabromure* de *bromure de triphénylméthane* $(C^6H^5)^3$ C Br, Br^5.

F. — Décomposition des aryl-azo-triphénylméthane et de quelques acidyl-azo-triphénylméthane.

Selon Wieland (123 et 124), les *aryl-azo-triphénylméthane* libèrent à chaud une molécule d'*azote* et donnent naissance à du *triphénylméthyle*. Il en est de même des *acidyl-azo-triphénylméthane*. Ainsi le (*triméthyl-acétyle*)*-azo-triphénylméthane* se décompose en *azote, oxyde de carbone, triméthylméthyle* et *triphénylméthyle*. Ces deux radicaux peuvent se combiner en *triméthylméthyl-triphénylméthyle*.

$$(C^6H^5)^3C\text{-}N{=}N\text{-}COC(CH^3)^3 = N^2 + CO + (C^6H^5)^3C + (CH^3)^3C$$

CHAPITRE TROISIÈME

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

ÉTAT

Le *triphénylméthyle* se présente sous la forme d'un solide cristallisant bien dans l'*acétone* ou le *formiate d'éthyle*. Les cristaux fraichement préparés sont incolores ; à l'abri de l'air, ils jaunissent rapidement jusqu'à devenir foncés. Exposés à l'air absolument sec, ils se recouvrent d'une mince pellicule de peroxyde qui les protège contre une oxydation plus complète. Sans s'altérer, le *triphénylméthyle* peut ainsi se conserver plusieurs mois.

FUSION ET DISTILLATION

Le *triphénylméthyle* fond entre 145° et 147°, mais commence à charbonner avant cette température ; il ne distille pas, même sous pression réduite.

COLORATION

Les solutions de *triphénylméthyle* sont jaunes, mais cette coloration n'apparaît qu'au bout de quelques secondes. Elle résulterait de la coexistence de deux formes sous lesquelles peut exister le carbure, l'une jaune, l'autre incolore, dans une proportion dépendant de la température et de la nature du solvant (97), proportion qu'on peut estimer approximativement, en déterminant les quantités de peroxyde correspondantes à chacune des deux formes de *triphénylméthyle* (voir propriétés chimiques, page 27). Dans le *benzène*, à température ordinaire, le rapport de la forme colorée à la forme incolore est de 1/10. La forme colorée doit par suite posséder une coloration intense. Une élévation de température rompt l'équilibre en faveur de la forme colorée, de sorte qu'une solution chloroformique, incolore à — 63°, est orangée à + 15° (97).

SOLUBILITÉ

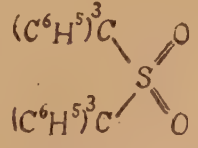
Selon SCHMIDLIN, le *triphénylméthyle* incolore est plus difficilement soluble que le *triphénylméthyle* coloré : de ses solutions colorées le *triphénylméthyle* se dépose toujours en cristaux incolores qui restent tels si on les plonge dans une solution colorée et saturée. Mais une fois les cristaux isolés, il n'existe aucun moyen d'éviter au bout de quelques secondes, la réapparition de la coloration jaune. Il s'établit par suite, dans le cristal même, un équilibre entre la forme incolore et la forme colorée. La forme jaune du *triphénylméthyle* étant plus soluble que la forme incolore, les cristaux se laissent décolorer à nouveau par lavage à l'*éther* ou au *benzène*. Les cristaux restent alors incolores tant qu'ils sont plongés dans l'*éther* ; isolés, ils redeviennent jaunes (97).

Le *triphénylméthyle* est presque insoluble dans l'*éther de pétrole*, l'*acétone*, les esters de l'*acide formique*, l'*éther acétique monochloré*.

Il est très peu soluble dans le *chlorure de phényle*, le *chlorure de benzyle*, et même à chaud dans les alcools *méthylique* et *éthylique*. Il est facilement soluble dans l'*iodure* et le *bromure d'éthyle*, et à chaud dans le *toluène* et le *tétrachlorure de carbone*. Les solutions concentrées — dans ce dernier solvant — laissent déposer de gros cristaux.

Le *triphénylméthyle* est très facilement soluble à froid dans le *chloroforme* ou le *sulfure de carbone*. Il est également soluble dans l'*anhydride sulfureux* liquide.

Les solutions à différentes concentrations sont sans action sur la lumière polarisée (37). Avec la plupart des solvants, le *triphénylméthyle* entre en outre en combinaison moléculaire. (Voir propriétés chimiques, page 33). On suppose en particulier qu'il se combine avec l'*anhydride sulfureux* pour donner le composé :



lequel s'ioniserait en $(C^6H^5)^3\,C'$ et $SO^{2''}$, d'où les propriétés conductrices du *triphénylméthyle* en solution dans l'*anhydride sulfureux* liquide.

POIDS MOLÉCULAIRE

La détermination du poids moléculaire du *triphénylméthyle* nécessita des recherches laborieuses qui furent d'une importance capitale

dans l'établissement de la formule de constitution du carbure de Gomberg. De sa valeur dépendait en effet, ainsi que nous le verrons dans la *Troisième Partie* de ce travail, la possibilité d'existence du radical libre *triphénylméthyle*.

Le poids moléculaire calculé pour le *triphénylméthyle* est de 243 pour la forme monomoléculaire, et de 486 pour la forme dimoléculaire.

Les premières mesures de Gomberg datent de 1901. Elles donnaient pour résultat les valeurs suivantes :

Triphénylméthyle de l'acétone — Solvant : *naphtalène* - P. M. 330.
Triphénylméthyle du formiate d'éthyle — Solvant : *naphtalène* - P. M. 372.

Gomberg admettant à cette époque que son carbure existait exclusivement sous forme monomoléculaire, attribuait à une polymérisation partielle ce poids anormalement haut (30).

En 1904, reprenant ses mesures, Gomberg trouva un poids moléculaire moyen de 477, plus en rapport avec une forme dimoléculaire de son carbure, qu'il symbolisera dès lors $[(C^6H^5)^3C]^2$. Il utilisait comme solvant le *benzène*, le *nitrobenzène*, la *diméthylaniline*, le *parabromotoluène*, et opérait sur un produit de préparation récente et dans une atmosphère d'*azote*. Seule la cryoscopie dans le *naphtalène* donnait au poids moléculaire du *triphénylméthyle* une valeur inférieure égale à 412. Gomberg attribuait cette anomalie à une décomposition partielle de son carbure, décomposition due au point de fusion élevé, + 80°, du solvant utilisé dans ce cas.

Wieland attribue le poids moléculaire moyen de 477, — un peu trop bas par rapport au poids moléculaire calculé de la forme double du *triphénylméthyle* — à une dissociation partielle de cette forme dimoléculaire incolore, en un composé monomoléculaire coloré. La quantité de cette forme monomoléculaire peut être déterminée approximativement par pesée du peroxyde formé, selon la méthode indiquée page 27 ; elle est environ de 10 %, à la température ordinaire et en solution benzénique ; or, ainsi que le remarque Wieland, cette proportion est encore erronée par excès, puisque pendant le court instant que dure la peroxydation, l'équilibre est rompu en faveur de la forme monomoléculaire. A la température de fusion du benzène (— 15°) ou à celle des autres solvants à points de fusion bas, Wieland suppose que la quantité de *triphénylméthyle* monomoléculaire en solution ne doit pas excéder 5 %. Cette proportion de radical libre en équilibre avec la forme dimoléculaire suffirait à expliquer la valeur un peu trop

basse trouvée par GOMBERG dans la détermination du poids moléculaire. La valeur beaucoup plus basse, trouvée par cryoscopie dans le *naphtalène* est en outre en accord parfait avec cette conception ; en effet, à 80°, on peut supposer que la dissociation du carbure de GOMBERG en un radical monomoléculaire est plus complète.

SCHMIDLIN, se basant sur la découverte du radical *tribiphénylméthyle*, totalement dissocié à température ordinaire, reconnait, que c'est là un argument en faveur de l'existence d'un radical *triphénylméthyle* libre. Mais il attribue les valeurs élevées du poids moléculaire déterminé par GOMBERG, non seulement à la faible proportion du radical libre coexistant avec la forme dimoléculaire, mais encore à une combinaison entre le *triphénylméthyle* et le solvant, combinaison qui aurait pour conséquence de diminuer l'abaissement du point de congélation ou l'élévation du point d'ébullition, et par suite d'augmenter sensiblement la valeur trouvée pour le poids moléculaire (101).

CHAPITRE QUATRIÈME

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES

I. — RÉACTIONS DUES A DES AGENTS PHYSIQUES.

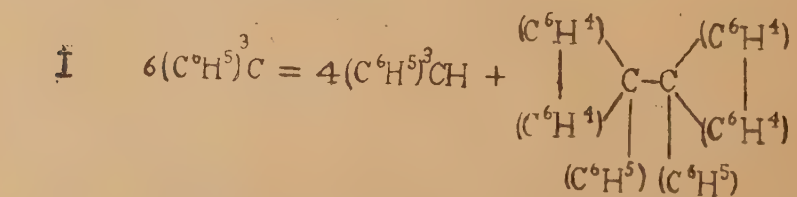
1° ACTION DE LA LUMIÈRE.

Le *triphénylméthyle* est très sensible à l'action de la lumière, quoique moins que ses analogues, et cette photoréaction ainsi que l'a montré GOMBERG, ne nécessite l'intervention d'aucun catalyseur.

Les solutions de *triphénylméthyle* peuvent être conservées plus d'un an à la lumière diffuse. Les rayons solaires décolorent par contre en l'espace de quelques heures une solution de *triphénylméthyle* dans le *benzène*, en une heure une solution dans le *tétrachlorure de carbone*, et très lentement une solution dans le *sulfure de carbone*. Le *triphénylméthyle* en solution *benzénique* donne du *triphénylméthane* et un produit huileux à odeur aromatique, insoluble dans l'*éther*, mélange de deux composés fondant à 194° et 237°. Dans le *tétrachlorure de carbone*, la réaction ne provoque pas la formation de *triphénylméthane*, mais exclusivement celle d'un produit huileux et d'un produit cristallin. En outre, dans aucun cas il ne se forme de l'*hexaphényléthane*. GOMBERG estime qu'en solution benzénique le solvant intervient lui-même dans la réaction pour hydrogéner le *triphénylméthyle* en *triphénylméthane* (38).

Selon SCHMIDLIN, les solutions de *triphénylméthyle* seraient sensibles déjà à l'action de la lumière diffuse : dans ces conditions, une solution benzénique à 2 % est complètement décolorée en quelques heures, avec formation de *triphénylméthane* et de (*bis-diphénylène*)-*diphényléthane*.

SCHMIDLIN exprimait primitivement la formation de ces deux carbures par la réaction suivantes :



Mais, constatant que le *tribiphénylméthyle* — totalement dissocié à l'état monomoléculaire (voir page 53) — ne subissait aucune trans-

formation après exposition de 45 jours aux rayons solaires, SCHMIDLIN attribua la décoloration du carbure de GOMBERG, dans les conditions sus-indiquées, à une réaction entre le *triphénylméthyle* monomoléculaire et l'*hexaphényléthane*, et remplaça l'équation I par l'équation II équivalente :

II $(C^6H^5)^3C-C(C^6H^5)^3 + 4(C^6H^5)^3C =$

$$4(C^6H^5)^3CH + \begin{array}{c} (C^6H^4) \quad\quad (C^6H^4) \\ \diagdown \quad\quad \diagup \\ C - C \\ \diagup \quad\quad \diagdown \\ (C^6H^4) \quad\quad (C^6H^4) \\ | \quad\quad | \\ (C^6H^5) \quad\quad (C^6H^5) \end{array}$$

Selon SCHMIDLIN, le *benzène* n'intervient donc pas dans l'autoréduction du *triphénylméthyle* (101).

2° ACTION DE LA CHALEUR.

La solution benzénique de *triphénylméthyle* chauffée à 100° et à l'obscurité, donne naissance à un composé qui fond à 165°.

II. — RÉACTIONS DUES A DES AGENTS CHIMIQUES.

1° ACTION DES RÉDUCTEURS.

Le *triphénylméthyle* étant un corps non saturé, réagissant violemment vis-à-vis de l'*oxygène* et des *halogènes*, on pourrait s'attendre à une réactivité également prononcée vis-à-vis des réducteurs. Tel n'est pas le cas. Le *triphénylméthyle* au contraire, est extrêmement difficile à réduire.

A. — Action de l'hydrogène.

Nous distinguerons l'hydrogénation chimique et l'hydrogénation catalytique.

a) HYDROGÉNATION CHIMIQUE.

α) *Action du sodium et de l'eau :*

Une solution éthérée de *triphénylméthyle*, en atmosphère d'*azote*, traitée par action du *sodium* sur l'eau durant trois heures consécutives, n'est pas hydrogénée (76).

β) *Action de l'amalgame d'aluminium :*

L'amalgame d'aluminium ne réduit pas le *triphénylméthyle* (76).

γ) *Action du zinc et de l'acide acétique :*

Si l'on fait agir le *zinc* et l'*acide acétique* à chaud sur du *chlorure de triphénylméthane,* les réactions suivantes se produisent simultanément (34) :

$$2(C^6H^5)^3CCl + Zn = ZnCl^2 + 2(C^6H^5)^3C$$
$$2[(C^6H^5)^3CCl + CH^3COOH = (C^6H^5)^3C\text{-}COO\text{-}CH^3 + HCl]$$
$$Zn + 2\,HCl = ZnCl^2 + H^2$$
$$2(C^6H^5)^3C + H^2 = 2(C^6H^5)^3CH$$

Le *zinc,* en milieu acétique et à chaud, réduit donc le *triphénylméthyle* formé en *triphénylméthane.* A froid, cette réduction ne se produit pas ; il en est de même avec l'*argent,* moins réducteur que le *zinc.*

b) HYDROGÉNATION CATALYTIQUE.

Action de l'hydrogène en présence de mousse de platine.

SCHMIDLIN essaye l'action sur le *triphénylméthyle de l'hydrogène* en présence de mousse de *platine,* en se souvenant que dans ces conditions la *quinone* se transforme en *hydroquinone.* Il suppose donc qu'un produit ayant une constitution quinoidique (voir Troisième Partie), doit se laisser réduire de façon analogue.

Le *triphénylméthyle* en suspension dans *l'éther,* traité par de *l'hydrogène* en présence de mousse de *platine* est réduit en l'espace de huit heures, et se solubilise par transformation en *triphénylméthane* (104).

B. — **Action de l'hydrazobenzène.**

Selon WIELAND et GOLDSCHMIDT, l'*hydrazobenzène* réduit le *triphénylméthyle* à l'état de *triphénylméthane,* en même temps qu'il se forme de l'*azobenzène* (26), suivant le schéma :

$$(C^6H^5)NH\text{—}NH\,(C^6H^5) = (C^6H^5)N\text{—}N(C^6H^5) + H^2$$
$$2(C^6H^5)^3C + H^2 = 2(C^6H^5)^3CH$$

C. — **Action de la phénylhydrazine.**

Elle transforme le *triphénylméthyle* en *triphénylméthane* ; en même temps, il se forme du *triphénylméthyl-hydrazobenzène.*

La solution de *triphénylméthyle* perd par suite sa faculté d'absorber l'*oxygène* (76).

2° ACTION DES OXYDANTS.

Le *triphénylméthyle* réagit avec *l'oxygène* et ses composés en donnant le plus généralement un *peroxyde*. Mais la réaction peut aboutir également à la formation d'un *oxyde*, d'un *alcool*, d'un *éther* ou d'un *ester*. Considérons successivement ces différents cas.

A. — Oxydation avec formation d'un peroxyde.

L'*oxygène* ou *l'air sec* recouvrent d'une pellicule protectrice de *peroxyde* le *triphénylméthyle* cristallisé, puis la réaction s'arrête.

Avec le *triphénylméthyle* en solution, l'oxydation est totale. Il se forme un précipité de *peroxyde*, de formule $(C^6H^5)^3C\text{-}O\text{-}O\text{-}C(C^6H^5)^3$ et un produit huileux. La solution se décolore. Pour déterminer la composition du dérivé qui prend naissance, Gomberg mesure la quantité d'*oxygène* absorbée par un poids connu de *triphénylméthyle*. Les résultats montrent que la peroxydation est quantitative. La pesée du *peroxyde* obtenu, accuse par contre une erreur par défaut de 20 % environ sur la théorie. On explique cet écart en supposant avec Engler que le *peroxyde* formé quantitativement est transformé par suite d'une élévation de température en un produit huileux, soluble dans l'*éther*, mais contenant la même quantité d'*oxygène* que le *peroxyde* lui-même (38).

Contrairement à ce que pensait Bayer (6) (Voir Troisième Partie, page 68), l'étude de l'*oxydation* du *triphénylméthyle* permet en outre d'affirmer que les formes colorées et incolores du carbure, doivent correspondre à deux constitutions différentes. La forme colorée est en effet plus avide d'*oxygène* que la forme incolore. Si une solution jaune de *triphénylméthyle* est exposée à l'air, elle se décolore rapidement par formation de *peroxyde*. Cette solution placée dans une atmosphère inerte se recolore par isomérisation du *triphénylméthyle* incolore restant, en la forme jaune. On peut recommencer plusieurs fois cette opération jusqu'à ce que la totalité du *triphénylméthyle* soit peroxydée, d'où possibilité de dosage approximatif des deux formes existantes en solution.

Cette différence d'oxydabilité peut aussi être mise en évidence de la manière suivante : une solution chloroformique refroidie à — 63° est incolore ; on y fait passer durant quelques minutes un courant d'*oxygène*. On la réchauffe ensuite jusqu'à température ordinaire : la solution jaunit, ce qui prouve que la peroxydation ne s'était pas produite (97).

Dans tous les cas, le *peroxyde* obtenu est le même. Il est incolore, fond à 185°. Il est peu soluble dans le *benzène*, l'*éther*, l'*alcool*, l'*eau*. Il est soluble en rouge foncé — sans exploser comme c'est généralement le cas pour les peroxydes — dans l'*acide sulfurique* concentré. En suspension dans du *tétrachlorure de carbone*, le *brome* le transforme en *bromure de triphénylméthane* qui avec le *brome* en excès donne du *pentabromure de bromo-triphénylméthane*. Un mélange d'*iode* et de *brome* donne du *pentaiodure de bromo-triphénylméthane*.

D'après Ziegler et Ewald, le *peroxyde* R—O—O—R serait le résultat de la décomposition d'un *peroxyde* RO^2. Ce *peroxyde* RO^2 se formerait surtout en présence d'accepteurs d'*oxygène*, tel le *pyrogallol* (132).

B. — Oxydation avec formation d'un oxyde.

Schlenk n'a pas réussi à obtenir l'*oxyde* normal du *triphénylméthyle* par les moyens usuels. Il en déduit que l'existence de cet *oxyde* est peu probable.

Selon Gomberg au contraire, si l'*oxyde d'argent* ne réagit pas sur le *chlorure de triphénylméthane*, l'*oxyde de mercure* le transforme quantitativement en *oxyde* :

$$(C^6H^5)^3C—O—C(C^6H^5)^3$$

Ce même *oxyde* peut être obtenu par décomposition du *carbonate de triphénylméthyle* (46).

C. — Oxydation avec formation d'un alcool ou d'un éther.

D'après Goldschmidt et Wurzschmidt (26), l'*oxyde de plomb* n'attaque pas le *triphénylméthyle*. Mais selon Gomberg et Cone (37), l'*oxyde de plomb*, de même que le *bichromate* oxyde le *triphénylméthyle* en *triphénylcarbinol*.

Pummerer et Lucher (72) obtiennent un éther en faisant réagir le *triphénylméthyle* sur certains *peroxydes*.

D. — Oxydation avec formation d'un ester.

Wieland et Ploetz (125) communiquent que le *peroxyde de benzoile* donne avec le *triphénylméthyle*, du *benzoate de triphénylméthyle* d'après la réaction I :

$$\text{I. } C^6H^5COO—COOC^6H^5 + 2\,C(C^6H^5)^3 = 2\,C^6H^5COO—C(C^6H^5)^3$$

Mais le *peroxyde* et le *triphénylméthyle* pourraient également se combiner selon la réaction II et donner une faible quantité de *tétraphénylméthane.*

$$\text{II. } C^6H^5COO—COOC^6H^5 + 2\,C(C^6H^5)^3 = CO^2 + (C^6H^5)^4C + C^6H^5COO\text{-}C(C^6H^5)^3$$

3° ACTION DES HALOGÈNES.

Le *chlore* et le *brome* sont absorbés par le *triphénylméthyle* à — 10° déjà, avec addition et substitution simultanée. L'*iode* est absorbé aussi facilement que les deux autres *halogènes* : une solution *d'iode* à zéro degré, est décolorée par une solution de *triphénylméthyle* dans du *sulfure de carbone.*

La possibilité pour le *triphénylméthyle* d'absorber l'*iode,* est liée à celle d'absorber l'*oxygène.* Si la seconde de ces propriétés vient à manquer, la première disparaît également.

L'absorption de l'*iode* — comme celle de l'*oxygène* — est plus intense pour la forme colorée que pour la forme incolore. Si à une solution chloroformique de *triphénylméthyle,* on ajoute de l'*iode* en quantité supérieure à celle que peut absorber la quantité de *triphénylméthyle* coloré existant dans la solution considérée, mais en quantité inférieure à celle que peut absorber la totalité du *triphénylméthyle* de la solution, on remarque que la coloration violette ne disparaît pas de suite, mais qu'il se forme une coloration brunâtre, provenant d'un mélange d'*iodure de triphénylméthane* (jaune) et d'*iode* libre (violet).

Ce n'est qu'au bout de quelques instants, durant lesquels le *triphénylméthyle* incolore s'isomérise en *triphénylméthyle* jaune, que la coloration brune disparaît, pour faire place à celle de l'*iodure* (97).

L'*iodure de triphénylméthyle* fraichement préparé est jaune clair, mais les cristaux foncent rapidement. Sec, il est stable ; en solution, il libère de l'*iode.* Traité par de l'eau, il s'hydrolise comme les dérivés chlorés et bromés. Traité par l'alcool, ces derniers donnent l'*éther* $(C^6H^5)^3C—O—C^2H^5$, le premier donne du *triphénylméthane* (29).

4° ACTION DES MÉTAUX ALCALINS.

Selon les cas, les métaux alcalins polymérisent le *triphénylméthyle,* ou se combinent à lui.

A. — Action du sodium métallique.

a) Action du sodium en présence d'eau

Voir réduction, page 25.

b) Action du sodium sur la solution éthérée anhydre

1° Il se produit une isomérisation en *benzhydriletétraphénylméthane* chaque fois que le *sodium* entre en contact avec une solution éthérée de *triphénylméthyle* en atmosphère d'*azote* (80).

$$2(C^6H^5)^3\,C \longrightarrow (C^6H^5)^2CH—C^6H^4—C(C^6H^5)^3$$

2° Il se produit au contraire une combinaison entre le radical et le métal si l'on utilise la technique suivante, due à Schlenk.

On met du *sodium* en suspension dans de *l'éther* anhydre. On se place en atmosphère inerte et on ajoute peu à peu du *mercure* qui forme un *amalgame*. Puis on verse avec précaution une solution de *chlorure de triphénylméthane*. On scelle l'appareil. Au bout de 12 heures, on a une solution orangée de *triphénylméthyle-sodium*. La réaction est quantitative. La solution filtrée est évaporée. Le dérivé sodé est lavé à l'*éther de pétrole* et conservé à l'abri de l'air (80).

Schlenk, par la suite, simplifia cette technique en ajoutant à la solution éthérée de *chlorure de triphénylméthane* en atmosphère d'*azote*, de l'*amalgame de sodium* à 2 %. La réaction est quantitative en 2 heures (83).

Le *triphénylméthyle-sodium* est rouge ; après cristallisation il est peu soluble dans l'*éther*. Avec le *chlorure de benzile*, il donne le *tétraphényléthane* assymétrique. Avec le *chlorure de benzoile*, il donne la *benzopinacoline*. Avec le *chlorure de triphénylméthane*, il donne le *triphénylméthyle*

B. — Action du potassium métallique.

Hanriot et Saint-Pierre obtinrent le *triphénylméthyle-potassium* en faisant réagir à une température comprise entre 200° et 220° et dans une atmosphère inerte, du *potassium* métallique sur du *chlorure de triphénylméthane* (50).

Le *triphénylméthyle-potassium* est rouge. Il donne, en se combinant au *chlorure de benzyle*, deux composés ayant les points de fusion 120° et 140° qu'Hanriot et Saint-Pierre considéraient comme les isomères :

$$(C^6H^5)^3C\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5 \qquad (F = 140°)$$
$$(C^6H^5)^2CH\text{-}C^6H^4\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5 \qquad (F = 120°)$$

Mais selon SCHLENK, le composé fondant à 120° ne serait que du *tétraphényléthane* assymétrique impur (80).

5° ACTION DE L'EAU.

Le *triphénylméthyle* ne réagit pas avec l'eau. Si la solution éthérée de *triphénylméthyle* est suffisamment concentrée, l'addition d'eau a pour seul effet le dépôt de cristaux *triphénylméthyle-éther* (76).

6° ACTION DE L'OXYDE DE CARBONE.

Selon GOMBERG, le *triphénylméthyle* ne réagit pas sur l'*oxyde de carbone*.

SCHLENK et ses élèves (76) confirmèrent cette hypothèse en montrant que si le radical était traité à 40° par du *nickel carbonyle*, il y avait dépôt de *nickel* et dégagement d'*oxyde de carbone*.

Cette propriété permet la préparation du *triphénylméthyle* par réaction du *chlorure de triphénylméthane* et du *nickel carbonyle*.

7° ACTION DES ACIDES.

Les acides agissent sur le *triphénylméthyle* comme des agents de condensation, en particulier l'*acide chlorhydrique*.

A. — **Action de l'acide acétique.**

Reprenant les expériences de ULLMANN et BORSUM (116), GOMBERG (33) fit réagir du *zinc* sur une solution éthérée de *chlorure de triphénylméthane* en présence d'*acide acétique*. A froid, il obtint du *triphénylméthyle*, à chaud, de *l'hexaphényléthane* et du *tétraphénylméthane*.

Il semblait donc que l'*acide acétique* eût un rôle polymérisant. Cependant, l'action de l'*acide acétique* sur une solution de *triphénylméthyle* ne donna pas le résultat escompté.

Plus tard, GOMBERG (34) admit que ce n'était pas l'*acide acétique*, mais l'*acide chlorhydrique* que ce dernier libérait en décomposant à chaud le *chlorure de triphénylméthane*, qui opérait la polymérisation.

B. — **Action de l'acide chlorhydrique.**

Le *triphénylméthyle* se transforme facilement en *hexaphényléthane* sous l'action de l'*acide chlorhydrique*. La vitesse de polymérisation dépend de la concentration en *acide chlorhydrique* et de la nature du

solvant. Le milieu le plus propice est le *benzène* ; mais la polymérisation se fait également dans l'*éther* (34). Des traces d'*acide chlorhydrique* suffisent à décolorer les solutions de *triphénylméthyle* et à leur faire perdre leur pouvoir d'absorber l'*oxygène* et l'*iode*.

8° ACTION DES OXYDES D'AZOTE (76).

Si le *triphénylméthyle* fut parmi les premiers radicaux organiques isolés, la chimie minérale, en connaissait depuis longtemps des exemples. Il était donc normal de se demander comment réagiraient les uns vis-à-vis des autres, radicaux libres organiques et minéraux, en l'occurence *triphénylméthyle* et *oxydes d'azote*.

A. — Oxyde azotique NO.

Une solution éthérée de *triphénylméthyle* absorbe rapidement l'*oxyde azotique* et forme le *nitrosotriphénylméthane* $(C^6H^5)^3C\text{-}NO$. La solution passe du jaune au bleu-vert.

Le *nitrosotriphénylméthane* n'est pas isolable. Il est très soluble dans tous les solvants organiques et particulièrement instable. L'évaporation de la solution éthérée libère de l'*oxyde d'azote* et du *triphénylméthyle*.

Le *nitrosotriphénylméthane* peut être obtenu également par action du *chlorure de nitrosyle* sur le *triphénylméthyle*.

Ziegler, Orth et Weber ont entrepris une étude de la dissociation de l'*hexaphényléthane* en *triphénylméthyle* basée sur la fixation de l'*oxyde azotique* par le radical (131).

B. — Peroxyde d'azote NO^2.

Le *peroxyde d'azote* en réagissant sur le *triphénylméthyle* donne un mélange de deux isomères : le *nitrotriphénylméthane* de formule $(C^6H^5)3C\text{-}NO^2$ et le *nitrite de triphénylméthane* $(C^6H^5)^3\ CO\ NO$. Si on élève jusqu'à 100° la température du mélange en réaction, et qu'on augmente ainsi la dissociation du *peroxyde d'azote*, le rendement en *nitrotriphénylméthane* est meilleur.

Le *nitrotriphénylméthane* cristallise incolore. Il fond à 147°, est peu soluble dans l'*éther*, plus soluble dans le *benzène* et le *chloroforme*. Traité par l'*acide acétique* à chaud, il libère du *peroxyde d'azote*.

Le *nitrite de triphénylméthane* se trouve dans les eaux de cristallisation de son isomère. Il est difficile à isoler, et fond en se décomposant à 100°.

9° COMBINAISONS MOLÉCULAIRES.

Le *triphénylméthyle* entre en combinaison moléculaire avec de nombreux dérivés organiques. Il ne s'agit pas d'un simple mélange ; néanmoins, le mode de liaison entre les composants doit être faible, car l'*oxygène* ou l'*iode* agissent sur ces combinaisons avec la même facilité que sur le *triphénylméthyle* lui-même. De plus, ces composés se dissocient lentement dans le vide.

A. — **Combinaisons avec les carbures.**

α) *Avec les carbures aliphatiques :*

Si à une solution de *triphénylméthyle,* on ajoute de l'*amylène,* il se sépare de suite une combinaison cristalline, répondant à la formule :

$$[(C^6H^5)^3C]^2 + C^5H^{10}$$ (39)

β) *Avec les carbures aromatiques*

Avec le *benzène* (39) le *triphénylméthyle* donne une combinaison cristalline qui se dissocie entre 80° et 90°. Le *triphénylméthyle* s'unit également au *toluène* et aux *xylènes,* de même qu'à l'*éthyle-benzène.* On donne à ces composés la formule $[(C^6H^5)^3C]^2 + 1$ molécule de carbure.

Ces composés se dissocient lentement dans le vide. Les essais de combinaison avec le *naphtalène* ont échoué.

γ) *Avec l'éther de pétrole*

La combinaison se fait à chaud ; à froid, c'est le plus souvent le *triphénylméthyle* pur qui cristallise (39).

Les cristaux *triphénylméthyle-éther de pétrole* ne se dissocient que lentement dans le vide.

La combinaison avec l'*éther de pétrole* ordinaire correspond à la formule générale C^nH^{2n-2} ; celle obtenue avec l'*éther de pétrole* américain correspond à la formule C^nH^{2n}. Ces deux dérivés décolorent le *permanganate de potassium,* mais n'additionnent ni l'*iode* ni le *brome.*

B. — **Combinaisons avec les éthers-oxydes.**

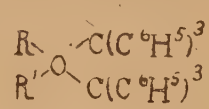
Si l'on fait réagir du *zinc* sur une solution éthérée de *chlorure de triphénylméthane,* il se dépose un produit noirâtre résultant de la combinaison du *chlorure de triphénylméthane* et du *chlorure de zinc* formé. Mais en même temps apparaissent sur les parois de l'appareil des cristaux jaunes, réagissant vis-à-vis des *halogènes* et de l'*oxygène*

comme le radical *triphénylméthyle* lui-même. Ces cristaux résultant de la combinaison du radical et de l'*éther*, perdent leur *éther* si on les soumet au vide ou à une élévation de température.

Cette réaction est commune à tous les *éthers-oxydes*. Gomberg obtint des produits cristallisés par union du *triphénylméthyle* et des *éthers-oxydes* suivants : *méthyle-propyle-éther, éthyle-propyle-éther, dipropyle-éther, benzile-éthyle-éther.*

L'analyse et la détermination du poids moléculaire des produits obtenus révèlent qu'ils résultent — à l'exception du *dipropyle-éther* qui donne des résultats peu constants — de l'union d'une molécule d'*éther* et de deux molécules du *radical.*

Gomberg admettant — hypothèse confirmée par les études physico-chimiques de Collie et Tickle — l'existence d'un *oxygène* tétravalent dit *oxonium*, attribue à ces composés la formule générale (31 et 40).



C. — Combinaisons avec les esters.

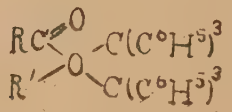
Si à une solution de *chlorure de triphénylméthane* dans de *l'éther acétique* on ajoute du *zinc*, il dépose des cristaux incolores, devenant rapidement jaunes. Ces cristaux soumis au vide ou à une élévation de température, perdent de l'*éther acétique* (30).

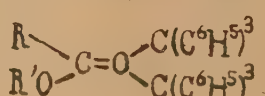
Cette réaction est très générale, et le *triphénylméthyle* s'unit aux *esters* des *acides aliphatiques* et *aromatiques*, et aux *esters* des *diacides.*

Seuls les *esters méthylique* et *éthylique* de l'*acide formique* font exception, soit que l'*acide formique* dont le *carboxyle* est directement relié à l'*hydrogène* se conduise de façon autre que ses homologues, soit que la température de dissociation du composé *triphénylméthyle-ester formique* soit inférieure à la température de réaction (39).

Ces composés résultent de l'union d'une molécule d'*ester* et de deux molécules de *radical.*

En admettant l'existence de l'*oxonium*, on peut attribuer aux composés *triphénylméthyle-ester* l'une des deux formules suivantes :



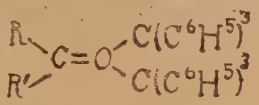


D. — Combinaisons avec les cétones.

Le *triphénylméthyle* cristallise à l'état pur dans l'acétone et ne s'y combine pas. Mais il semble que cette dernière joue vis-à-vis des *cétones,* le rôle des *esters formiques* vis-à-vis des homologues supérieurs. En effet, le *triphénylméthyle* s'unit pour donner un composé cristallisé, à la *méthyle-éthyle-cétone,* à la *diéthyle-cétone,* à la *méthyle-propyle-cétone,* à la *méthyle-butyle-cétone,* à la *dipropyle-cétone,* à l'*acétyle-acétone,* et à l'*acétophénone.*

Dans ces combinaisons, l'analyse et la détermination du poids moléculaire révèlent l'existence d'une molécule de *cétone* et de deux molécules de *radical.*

En admettant l'existence de l'*oxonium,* on attribue à ces corps la formule (40) :



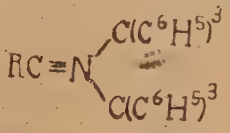
E. — Combinaisons avec les aldéhydes.

Un essai de combinaison avec l'*aldéhyde isobutyrique* a été peu concluant (40).

F. — Combinaisons avec les nitriles.

Le *triphénylméthyle* ne se combine pas à l'*acétonitrile,* ce qui tient peut-être à la faible solubilité du *radical* dans ce solvant. On a essayé — sans succès du reste — d'augmenter la solubilité du *radical* par addition de *chloroforme,* et de réaliser la combinaison dans ces conditions.

Avec les *nitriles propionique* et *benzoique,* on obtient par contre de beaux cristaux incolores. L'analyse révèle que les cristaux sont formés de l'union d'une molécule de *nitrile* et de deux molécules de *radical.* On leur attribue la forme suivante, dans laquelle l'*azote* est pentavalent (40).



G. — Combinaisons avec le sulfure de carbone.

Le *triphénylméthyle* peut s'unir à froid au *sulfure de carbone* (40), en donnant de beaux cristaux. On suppose que dans ces combinaisons existe un atome de *soufre* tétravalent.

H. — Combinaisons avec le chloroforme.

Le *triphénylméthyle* entrerait en combinaison avec le *chloroforme* d'une façon encore inexpliquée.

10° COMBINAISONS AVEC DES DÉRIVÉS ORGANIQUES.

A. — Avec le phénol (9).

Une solution de *triphénylméthyle*, chauffée avec du *phénol*, se décolore en quelques heures par formation de *para-oxy-tétraphénylméthane*. Ce dernier donne un sel potassique incolore (102).

$$2(C^6H^5)^3C + (C^6H^5)OH = (C^6H^5)^3C\text{-}C^6H^4\text{-}OH + (C^6H^5)^3CH$$

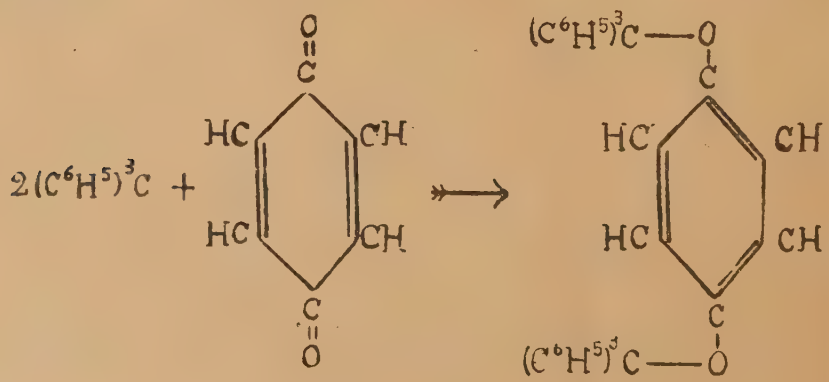
B. — Avec l'aniline.

La condensation de l'*aniline* et du *triphénylméthyle* se fait en présence d'*oxyde de plomb* — PbO — inactif vis-à-vis du *radical*. Mais dans ces conditions, l'*aniline* est déshydrogénée et se combine sous cette forme au *triphénylméthyle*, en donnant l'*aniline-triphénylméthane* de formule $C^6H^5\text{-}NH\text{-}C(C^6H^5)^3$.

L'*ortho* et la *paratoluidine* agissent de même (26). Par contre, avec la *diphénylamine*, on n'obtient que de la *tétraphénylhydrazine*. Ceci s'explique par le fait que, dans ce cas, le radical R^2N formé par déshydrogénation, est plus rapide à se souder à lui même qu'au *triphénylméthyle*.

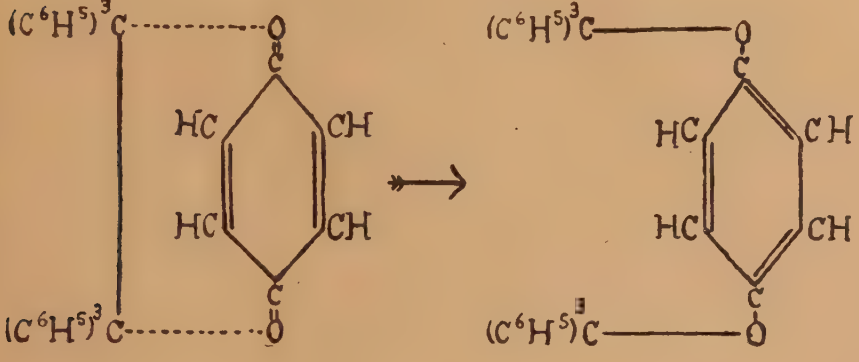
C. — Avec la quinone.

Le *triphénylméthyle* se combine à la *quinone* d'après la réaction suivante :



Cet éther incolore ne doit pas être le produit premier de la réaction, car en mélangeant les solutions jaunes du *triphénylméthyle* et de la *quinone,* on a d'abord une coloration orangée qui disparaît bientôt.

Ce phénomène peut s'expliquer par combinaison de la *quinone* et du *triphénylméthyle quinoidique,* lequel s'isomériserait en une forme *benzénique.* Au sens de Bayer et Werner (100), on pense plutôt que c'est la *quinone* qui se transposerait de façon suivante :



Cet *éther* chauffé à 240° fond en se décomposant et libère ses constituants.

Deuxième Partie

HOMOLOGUES et ANALOGUES DU TRIPHÉNYLMÉTHYLE

La théorie permet de prévoir deux types d'homologues du *triphénylméthyle,* selon qu'on considère la richesse en carbone des groupes de substitution, ou celle de la chaîne principale.

Mais on ne connait encore que quatre homologues vrais du *triphénylméthyle* répondant à la formule brute C^nH^{2n-23}. Ce sont les *méthyle-, diméthyle-, triméthyle-triphénylméthyle.*

On a isolé par contre d'autres radicaux libres de formules analogues à celle du *triphénylméthyle,* et le *pentaphénylléthyle,* dont la formule pourrait être rapprochée de celle des homologues du *triphénylméthyle* à chaîne principale allongée, si ces derniers existaient.

Ces radicaux libres, dont les modes de préparation et les propriétés sont en tout point identiques à celles du *triphénylméthyle,* trouveront place pour leur étude, dans ce chapitre, bien que n'étant pas des homologues du *triphénylméthyle* au sens strict du mot.

En 1903, Gomberg (35) signale l'existence de composés analogues au *triphénylméthyle,* préparés par réaction d'un métal sur le chlorure correspondant. Ces composés sont colorés en jaune, orangé, violet ou bleu-vert. Gomberg (36) croyait que de tous ces composés, le plus facile à isoler était le *triphénylméthyle* lui-même. Mais s'il est exact en réalité que ses solutions exposées à la lumière sont plus résistantes que celles de ses homologues — les solutions de *triphénylméthyle* peuvent être conservées plus d'un an à la lumière diffuse, tandis que celles des homologues sont polymérisées en l'espace de quelques mois (38) — certains analogues, tels le *tribiphénylméthyle,* étaient bien plus stables que le *triphénylméthyle,* et par suite plus faciles à isoler.

En 1907, Schmidlin (93) indique que sa méthode au *magnésium* s'applique également aux analogues du *triphénylméthyle*. Ainsi, en faisant réagir le *chlorure de triphénylméthyle-magnésium* sur un chlorure du type $ClC(C^6H^4R)^3$, on obtient un mélange de *triphénylméthyle* et d'un analogue.

$$(C^6H^5)^3\,C\text{-}Mg\,Cl + Cl\,C(C^6H^4R)^3 =$$
$$(C^6H^5)^3\,C....C(C^6H^4R)^3 + Mg\,Cl^2$$

En 1912, Schmidlin (104) précise que le *triphénylméthyle* et l'analogue formés au cours de cette réaction doivent provenir non pas de la dissociation d'un *hexaphényléthane* mixte, mais de la dissociation de l'*hexaphényléthane* et d'un *hexaphényléthane* substitué. Il se base pour émettre cette hypothèse sur le fait que le *chlorure de triphénylméthyle-magnésium* après réaction sur le *chlorure de tribiphénylemethane* donne à l'air deux peroxydes distincts. Il admet par suite, pour expliquer la réaction, le schéma :

$$2(C^6H^5)^3C\,Mg\,Cl + 2\,ClC(C^6H^4\text{-}C^6H^5)^3 =$$
$$2\,Mg\,Cl^2 + 2(C^6H^5\text{-}C^6H^4)^3C + (C^6H^5)^3C....C(C^6H^5)^3$$

Nous classerons les radicaux libres que nous étudierons en quatre chapitres :

I Homologues du *triphénylméthyle*.

II Analogues du *triphénylméthyle*.

III Biradicaux.

IV Radicaux ayant une double liaison dans les groupes de substitution.

CHAPITRE PREMIER

HOMOLOGUES du TRIPHÉNYLMÉTHYLE

(Formule générale C^nH^{2n-23})

1° MÉTHYLE-4-TRIPHÉNYLMÉTHYLE

(Syn : *diphényle-paratolyle-méthyle*)

$(CH^3\text{-}C^6H^4)\ (C^6H^5)^2C —$ . . . . . $C^{20}H^{17}$

Gomberg (36) le prépare en 1904 en faisant réagir le *zinc* sur le chlorure correspondant, obtenu par condensation du *chlorure de benzophénone* et du *toluène*, en présence de *chlorure de fer*.

Le *zinc* ou l'*argent* réagissent violemment sur le *chlorure de méthyle-4-triphénylméthane* en donnant comme dans le cas du *chlorure de triphénylméthane*, un résidu sirupeux, et un composé non saturé.

La solution de *méthyle-4-triphénylméthyle* est orangée. Elle absorbe l'oxygène — en formant un peroxyde — et les halogènes.

2° DIMÉTHYLE-4-4'-TRIPHÉNYLMÉTHYLE

(Syn : *phényle-diparatolyle-méthyle*)

$[C^6H^5(CH^3\text{-}C^6H^4)^2C—]$ . . . . . $C^{21}H^{19}$

Le carbinol correspondant fut préparé par Lynn, en condensant du *parabromure de toluène-magnésium* et du *benzoate de méthyle*. Lynn passait au chlorure en traitant le carbinol par de l'*acide chlorhydrique*.

Gomberg (36), en 1904, fit réagir sur ce chlorure de l'*argent* finement pulvérisé. Il obtint une solution contenant un corps non saturé.

La solution de *diméthyl-4-4'-triphénylméthyle* est orangée, d'une coloration plus intense que celle de l'homologue inférieur.

La solution de *diméthyle-4-4'-tryphénylméthyle* absorbe l'oxygène de l'air en donnant un peroxyde qui fond à 147°. Ce peroxyde, propriété caractéristique, est soluble dans l'*éther*. La solution de *diméthyle-4-4'-triphénylméthyle* absorbe également les halogènes.

3° DIMÉTHYLE-2-4'-TRIPHÉNYLMÉTHYLE

(Syn : *Phényle-O. Tolyle-P. Tolyle-Méthyle*)

$[C^6H^5(C\,H^3\text{-}C^6H^4)\,^2C—]$ $C^{21}H^{19}$

Son existence fut signalée en 1919 par SCHLENK et MEYER (84). Ces auteurs préparèrent le chlorure correspondant en faisant agir l'*acide chlorhydrique* et le *chlorure d'acétyle* sur le carbinol obtenu lui-même par condensation du *magnésien* du *bromure d'orthotoluène* et de la *phényle-paratolyle-cétone.*

L'argent finement pulvérisé agissant sur la solution de chlorure donne une solution rouge du radical correspondant.

4° TRIMÉTHYLE-4-4'-4"-TRIPHÉNYLMÉTHYLE

(Syn : *triparatolyle-méthyle*)

$(CH^3\text{-}C^6H^4)\,^3C—$ $C^{22}H^{21}$

Le *chlorure de triméthyle-4-4'-4"-triphénylméthyle* fut préparé par la technique de FRIEDEL et CRAFT : condensation en présence du *chlorure d'aluminium,* du *toluène* et du *tétrachlorure de carbone.*

En 1904, GOMBERG (36) montra que la méthode utilisée avec tant de succès pour provoquer le départ de *chlore* du *chlorure de triphénylméthane* ne pouvait être employée dans le cas du dérivé du *tritolyle.*

Dans le premier cas, en effet, le *chlorure de zinc* formé s'alliait au *chlorure de triphénylméthane* pour donner un sel double qui se séparait au fond du récipient en un produit huileux, tandis que le *zinc* en excès continuait à réagir.

Le *chlorure de triméthyletriphénylméthane* lui, forme avec le *chlorure de zinc* un sel double cristallin qui se dépose à la surface du métal et arrête rapidement la réaction. Le même phénomène se produit si l'on remplace le *zinc* par le *mercure.*

Seul l'*argent* réduit libère quantitativement le *chlore* du *chlorure de triméthyletriphénylméthane.* Dans ces conditions, en opérant à l'abri de l'air, on obtient une solution orangée d'un corps non saturé. Cette solution absorbe l'oxygène, mais les essais d'absorption vis-à-vis de l'*iode* ont été peu concluants. Le peroxyde cristallise en belles aiguilles qui fondent à 169°.

Les solutions de *triméthyletriphénylméthyle* perdent rapidement leur coloration par suite d'une polymérisation probable en *hexatolyléthane.*

CHAPITRE DEUXIÈME

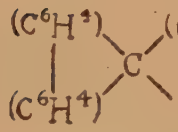
ANALOGUES du TRIPHÉNYLMÉTHYLE

Nous les avons classés selon la formule générale C^nH^{2n-x} à laquelle ils correspondent, nous réservant de comparer l'influence de groupes de substitution identiques, dans notre conclusion générale.

1° Radicaux libres de formule C^nH^{2n-25}

PHÉNYLE-FLUORYLE

(Syn : *Phényle-Diphénylène-Méthyle*)



$C^{19}H^{13}$

Gomberg (42) l'a isolé en 1906, en faisant réagir de l'*argent* finement divisé sur une solution benzénique de *chlorure de phényle-fluorène*. Mais il crut primitivement que le produit obtenu — produit cristallin fondant à 193° et de poids moléculaire égal à 482 — était du *diphényl-(bis diphénylène)-éthane* $[(C^6H^4)^2\ C^6H^5C\text{-}C\ C^6H^5(C^6H^4)^2]$. Il montra par la suite qu'il s'agissait là non du carbure analogue à l'*hexaphényl-éthane*, mais du peroxyde du *phényle-fluoryle* ; en opérant à l'abri de l'air, il obtint en effet le radical lui-même.

Schlenk (75), en 1910, indique un autre mode de formation du même radical : il expose aux rayons d'une lampe de mercure, ou aux rayons solaires durant quelques jours, un mélange d'une solution benzénique de *phényle-fluorène* et de *chlorure de phényle-fluorène*. Il se forme dans ces conditions de l'*acide chlorhydrique* et du *phényle-fluoryle*. Ce dernier étant stable vis-à-vis de l'acide formé, la réaction n'est pas réversible.

Schmidlin (101), en 1912, signale à son tour la formation de *phényle-fluoryle* à côté du *triphénylméthane*, dans les solutions benzéniques de *triphénylméthyle* exposés à la lumière, détruisant ainsi la

conception de Gomberg selon laquelle la réduction, dans ces conditions, du *triphénylméthyle* en *triphénylméthane*, se faisait par emprunt d'*hydrogène* au *benzène*. La réaction, selon Schmidlin, peut en effet s'écrire :

I $$6(C^6H^5)^3C = 4(C^6H^5)^3CH + \begin{matrix} (C^6H^4) & & (C^6H^4) \\ | & & | \\ (C^6H^4)-C & - & C-(C^6H^4) \\ | & & | \\ (C^6H^5) & & (C^6H^5) \end{matrix}$$

Mais Schmidlin, remarquant que les solutions de *tribiphénylméthyle* — radical qui n'existe qu'à l'état monomoléculaire — ne subissait pas cette autoréduction, attribua la décoloration et l'autoréduction des solutions de *triphénylméthyle*, à la coexistence dans ces dernières, du radical et du composé dimoléculaire correspondant. Il remplaça, par la suite, l'équation I par l'équation II, plus en rapport avec les faits :

II $$(C^6H^5)^3C-C(C^6H^5)^3 + 4(C^6H^5)^3C =$$

$$4(C^6H^5)^3CH + \begin{matrix} (C^6H^4) & & (C^6H^4) \\ | & & | \\ (C^6H^4)-C & - & C-(C^6H^4) \\ | & & | \\ (C^6H^5) & & (C^6H^5) \end{matrix}$$

Le *phényle-fluoryle* cristallise en tables allongées (Schlenk). Il est blanc et fond en tube ouvert entre 205° et 230° avec décomposition. En tube fermé et en atmosphère de *gaz carbonique*, il fond à 254°. Il est très peu soluble dans les solvants ordinaires ; sa solution benzénique à température ordinaire, est douée d'une fluorescence bleue. Chauffée à l'abri de l'air, elle brunit. Par refroidissement, cette coloration disparaît. Apparition et disparition de coloration par changement de température sont particulièrement bien observables dans l'*anisol* ou le *benzoate d'éthyle*. Selon Schlenk, cette apparition de la coloration s'expliquerait par la dissociation :

$$(C^6H^4)^2 = \begin{matrix} C & - & C \\ | & & | \\ C^6H^5 & & C^6H^5 \end{matrix} = (C^6H^4)^2 \rightleftarrows 2\,C\,C^6H^5(C^6H^4)^2$$

La solution dans le sulfure de carbone est rouge (Gomberg).

Le produit solide et sec est relativement stable à l'air. Les solutions par contre absorbent lentement l'*oxygène*, et la solution benzénique dans laquelle se fait la peroxydation devient rouge.

Les solutions incolores ou fluorescentes n'absorbent pas l'iode. Mais les solutions chaudes et brunes dans l'anisol, décolorent les solutions iodées.

Une élévation de température est dont nécessaire pour provoquer la dissociation.

2° Radicaux libres de formule C^nH^{2n-29}

a) DIPHÉNYL-α NAPHTYL-MÉTHYLE

$(C^6H^5)^2(C^{10}H^7)\ C —\qquad\qquad C^{23}H^{17}$

Gomberg, en 1904, prépare le *chlorure de diphényl-α naphtyl-méthane* par condensation du *chlorure de benzophénone* et du *naphtalène* en présence de *chlorure d'aluminium* (36).

Ullmann et Mourawiew (117), un an plus tard, préparent le carbinol — transformable en chlorure par action de l'*acide chlorhydrique* et du *chlorure d'acétyle* — en condensant la *phényl-α naphtyl-cétone* et le *bromure de phényl-magnésium.*

Acree (1) avait déjà préparé le carbinol en condensant la *benzophénone* et le *bromure* d'*α naphtyl-magnésium.*

Par action de l'*argent* réduit sur une solution benzénique de *chlorure de diphényl-α naphtyl-méthane,* il se développe une coloration intense brun-jaunâtre à fluorescence verte ; la solution contient un composé non saturé, le *diphényl-α naphtyl-méthyle.*

Récemment, Arbusow prépara ce radical en faisant réagir du *bromure de diphényl-α naphtyl-méthane* sur l'ester *diéthylique* du *phosphite de soude* (Voir page 16, formation du triphénylméthyle).

Le radical cristallise par concentration de ses solutions. A l'état solide, il est jaune pâle ; dissous, il est brun rougeâtre. Cristallisé, il fond à 135°. Son poids moléculaire est de 372. En solution, il absorbe spontanément l'oxygène de l'air en donnant naissance à un peroxyde qui fond à 173° (47 et 48).

b) PHÉNYLE-α NAPHTYL- P. TOLYLE-MÉTHYLE

(Syn : *Méthyle 4-Diphényle-α Naphtyl-Méthyle*)

$(C^6H^5)\ (C^{10}H^7)\ (CH^3\text{-}C^6H^4)\ C —$ $C^{24}H^{19}$

Schlenk et Meyer (84) préparent le carbinol correspondant par condensation du *chlorure-α naphtyl-magnésium* et de la *phényle-para-tolyle-cétone.*

L'*acide chlorhydrique* réagissant sur une solution éthérée du carbinol le transforme en chlorure, qui, traité par de l'*argent* finement divisé, donne une composé non saturé, le radical libre *phényl-α naphtyl-para-tolyle-méthyle.*

Schlenk ne signale l'existence du radical qu'en solution, laquelle est brun rougeâtre.

3° Radicaux libres de formule C^nH^{2n-31}

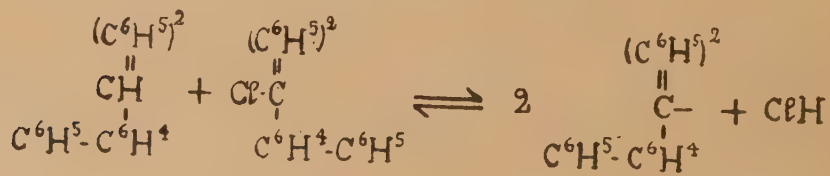
a) DIPHÉNYL-PARA-BIPHÉNYL-MÉTHYLE

$(C^6H^5)^2(C^6H^5\text{-}C^6H^4)\ C —$ $C^{25}H^{19}$

Le *diphényl-parabiphényl-méthyle* ne doit pas être confondu avec le composé d'addition que le *triphénylméthyle* donne avec le *benzène* (Voir page 33).

Schlenk et Herzenstein (75) préparèrent ce radical en exposant à la lumière une solution d'un mélange de *diphényl-parabiphényl-méthane* et de *chlorure* correspondant. Ils évitèrent l'action de *l'oxygène* de l'air en opérant en récipient clos et en atmosphère carbonique.

Dans ces conditions, apparaissait au bout de quelques heures, la coloration caractéristique du radical libéré. Schlenk suppose qu'il s'établit au sein de la solution l'équilibre suivant :



La lumière s'opposerait à l'action inverse de l'*acide chlorhydrique.* A l'obscurité par contre il y a décoloration, l'équilibre étant rompu de la droite vers la gauche.

La solution de *diphényl-parabiphényl-méthyle est orangée.* Elle absorbe l'*oxygène* de l'air avec formation d'un précipité blanc — et

décoloration. Cette solution placée en atmosphère inerte se recolore à nouveau. Décoloration et recoloration peuvent se produire dix à quinze fois de suite. SCHLENK en déduit que le *radical* libre est en équilibre avec une forme dimoléculaire, le degré de dissociation étant intermédiaire entre celui du *triphénylméthyle* et celui du *tribiphénylméthyle* (87).

L'*acide chlorhydrique* en agissant sur le *diphényl-parabiphényl-méthyle* donne à nouveau le *diphényl-parabiphényl-méthane* et le *chlorure* correspondant. Il n'y a pas isomérisation comme dans le cas du *triphénylméthyle* (89).

b) PHÉNYL-BIPHÉNYL-ORTHOTOLYL-MÉTHYLE

[Syn : (*Méthyl 2-Diphényl*)-*Biphényl-Méthyle*]

(C^6H^5) $(C^6H^5 - C^6H^4)$ $(CH^3 - C^6H^4)$ C — $C^{26}H^{21}$

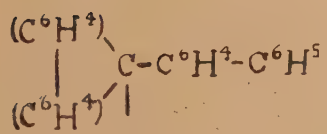
SCHLENK (84) prépare le carbinol correspondant par condensation du magnésien du *bromure d'orthotoluène* et de la *phényl-biphényl-cétone* ; il passe ensuite au *chlorure* par action de l'*acide chlorhydrique* et du *chlorure d'acétyle*.

La solution de *chlorure de phényl-biphényl-orthotolyl-méthane* traitée par du *cuivre* donne naissance à une solution rouge de *phényl-biphényl-orthotolyl-méthyle*. Le composé n'a pas été isolé à l'état solide.

4° RADICAUX LIBRES DE FORMULE C^nH^{2n-33}

PARABIPHÉNYL-FLUORYLE

(Syn : *Parabiphényl-Diphénylène-Méthyle*)



$C^{25}H^{17}$

SCHLENK (74) le prépare par un procédé analogue à celui utilisé pour la préparation du *phényl-fluoryle*. Mais dans le cas du *parabiphényl-fluoryle*, la dissociation en un radical libre est inexistante (88).

Le groupement *diphénylène* est dans ce cas associant.

5° Radicaux libres de formule C^nH^{2n-37}

PHÉNYL-BIPHÉNYL-α NAPHTYL-MÉTHYLE

$(C^6H^5)\ (C^6H^5\text{-}C^6H^4)\ (C^{10}H^7)\,C\,—$ $C^{29}H^{21}$

Schmidlin et Garcia-Banus (103) préparent en 1912 le carbinol correspondant, en condensant l'*iodure de phényl-magnésium* et la *biphényl-α naphtyl-cétone*. Par action de l'*acide chlorhydrique* bouillant, ils passent au chlorure, lequel est peu soluble dans l'éther, mais assez soluble dans le *benzène* froid.

L'action du *cuivre* en poudre sur la solution benzénique de chlorure provoque à froid — si l'on opère à l'abri de l'air et en atmosphère carbonique — l'apparition d'une coloration jaune. Cette coloration s'intensifie si l'on chauffe.

Le *phényl-biphényl-α naphtyl-méthyle* formé donne avec le benzène une solution jaune pâle sous faible épaisseur, couleur café sous forte épaisseur. Le résidu d'évaporation de la solution benzénique est une poudre brun olivâtre.

Les solutions de *phényl-biphényl-α naphtyl-méthyle* absorbent l'*oxygène* en donnant un peroxyde — mais dans ce cas particulier la solution conserve une teinte jaune pâle. Quant au peroxyde formé qui fond à 158° — il est plus instable que celui des autres *triaryleméthyles* ; il se colore en brun par chauffage.

Le *phényl-biphényl-α naphtyl-méthyle* en solution, est en équilibre avec un composé dimoléculaire. En effet, comme pour le *triphénylméthyle*, on provoque la disparition, puis la réapparition de la coloration d'une solution, en faisant barboter dans celle-ci, de façon interrompue, un courant d'*oxygène*.

Le *phényl-biphényl-α naphtyl-méthyle* traité par du *sodium* donne un dérivé sodé violet en solution, indigo à l'état solide (80). L'addition du métal se fait sans difficulté, et sans isomérisation, comme c'est le cas pour le *triphénylméthyle*.

6° Radicaux libres de formule C^nH^{2n-39}

a) PHÉNYLE-DI-PARABIPHÉNYL-MÉTHYLE

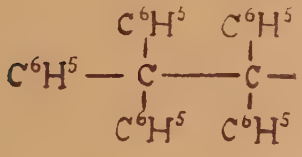
$C^6H^5(C^6H^5\text{-}C^6H^4)^2\,C\,—$ $C^{31}H^{23}$

Schlenk l'a obtenu en 1910 par action du *cuivre* sur le *chlorure* correspondant (87). Cette même année, il indique (75) que le procédé

de formation applicable à l'obtention du *diphényl-parabiphényl-méthyle* et du *phényle-fluoryle*, l'est également à celle du *phényle-di-parabiphényle-méthyle ;* une solution de *phényle-di-parabiphényl-méthane* additionnée d'une solution de *chlorure de phényle-di-parabiphényl-méthane* exposée à l'abri de l'air à l'action des rayons solaires se transforme en une solution de *phényle-di-parabiphényl-méthyle*. Le carbure est purifié par cristallisation à froid dans le *benzène* (74), et lavages répétés à l'*éther*.

Le carbure est blanc. A la température ordinaire, il se dissout très lentement dans le *benzène* en donnant une solution incolore qui devient rouge au bout de quelques secondes. Cette solution comme celle du *triphénylméthyle*, se décolore à l'oxydation et se recolore si l'on interrompt l'arrivée de l'*oxygène*. Mais dans ce cas particulier, décoloration et recoloration ne se produisent qu'un nombre de fois réduit, preuve que le *phényle-di-parabiphényl-méthyl* est très dissocié. On estime en effet qu'en solution *benzénique* et à température de congélation du mélange, le coefficient de dissociation est de l'ordre de 80 %.

b) PENTAPHÉNYLÉTHYLE



$C^{32}H^{25}$

Schlenk et Mark (85) essayèrent de le préparer par la méthode générale, synthèse de l'alcool correspondant : passage au chlorure par action d'*acide chlorhydrique* et libération du radical par attaque de la solution benzénique du chlorure par un métal. Mais le passage de l'alcool au chlorure ne put être réalisé.

Les auteurs utilisèrent la décomposition possible de l'*octaphénylpropane*, obtenu par condensation du *triphénylméthyle-sodium* et du *chlorure de benzophénone* (Voir préparation du *triphénylméthyle*, page 18). L'*octaphénylpropane* était instable et se décomposait en *triphénylméthyle* et *pentaphényléthyle*.

Le *décaphénylbutane* se décompose également, mais en donnant exclusivement du pentaphényléthyle.

Le *pentaphényléthyle* formé peut être séparé du *triphénylméthyle* par cristallisation fractionnée. La détermination du poids moléculaire

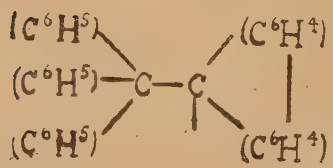
pour son identification fut peu concluante, une erreur absolue relativement légère pouvait faire croire en effet à la présence de *pentaphényléthane* dans le produit considéré.

Plus probante fut l'étude des propriétés chimiques du carbure. Il fixe les halogènes à la façon du *triphénylméthyle,* en formant un *chlorure,* qui, hydrolysé, donne le *pentaphényléthanol.* Avec *l'amalgame de sodium,* il forme un dérivé sodé répondant à la composition quantitative du *pentaphényléthyle-sodium,* donnant par hydrolyse de la *soude* et du *pentaphényléthane.*

Le *pentaphényléthyle* est isolable à l'état solide. Il est cristallisé et a des reflets métalliques jaunes. Il est soluble dans le *benzène* ou l'*éther,* en donnant des solutions rouges. Ses solutions absorbent l'oxygène en se décolorant de suite de façon définitive, car le *pentaphényléthyle* est totalement dissocié à l'état monomoléculaire, ce que confirme la détermination de son poids moléculaire.

7° Radicaux libres de formule C^nH^{2n-41}

a) TRIPHÉNYLMÉTHYL-FLUORYLE



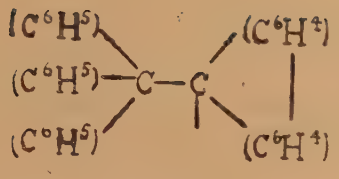
$C^{32}H^{23}$

Nous avons vu qu'entre le *triphénylméthyle* et l'*hexaphényléthane* existe l'équilibre :

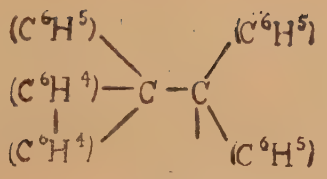
$$2\,Ar^3\,C \rightleftarrows Ar^3\,C - C\,Ar^3$$

Le remplacement du groupe *phényle* par le groupe *biphényle* déplace l'équilibre vers la gauche : le *tribiphénylméthyle* est totalement dissocié. Le remplacement du groupe *phényle* par le groupe *phénylène* déplace au contraire l'équilibre vers la droite : le *phényl-fluoryle* ne se dissocie qu'à chaud.

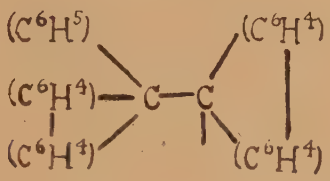
Dans le but de voir si cette règle était générale, Schlenk et Mark (86) voulurent remplacer deux à deux les groupes *phényle* du *pentaphényléthyle* par des groupes *diphénylène.* Ils pensaient obtenir ainsi des radicaux du type I, II, III.



I



II



III

Ils ne purent obtenir les radicaux II et III, mais ils préparèrent par contre le radical I, ou *triphénylméthyl-fluoryle* en faisant réagir le *triphénylméthyle-sodium* sur le *chlorure de fluorénone.*

Le radical était rouge, solide et en solution. En outre, dans ce cas particulier, le groupe *phénylène* avait une action dissociante, et le radical n'était pas en équilibre avec une forme dimoléculaire.

b) TRI-β NAPHTYL-MÉTHYLE

$(C^{10}H^{7})^{3}\,C-$ $C^{31}H^{21}$

Tchitchibabine et Korjagin préparèrent le *tri-β naphtyl-carbinol* en condensant le *bromure de β naphtyl-magnésium* avec la *di-β naphtyl-cétone* (115). Le carbinol traité par de l'*acide chlorhydrique* donne le chlorure correspondant.

La solution benzénique incolore de chlorure, traitée par du *cuivre* ou de l'*argent* réduit, devient verte, vue sous faible épaisseur, et rouge-violacée sous forte épaisseur.

Le *tri-β naphtyl-méthyle* est très peu soluble dans les solvants ordinaires. Il cristallise de ses solutions benzéniques en gros cristaux rappelant par la forme et la couleur, les cristaux d'*oxyde de chrome.*

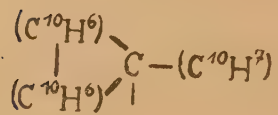
La détermination du poids moléculaire fut difficile ; des résultats obtenus il semble néanmoins que l'on puisse déduire que le carbure est presque totalement dissocié à l'état de radical. Ce fait est confirmé par les propriétés chimiques.

Le *tri-β naphtyl-méthyle*, solide et dissous, absorbe spontanément *l'oxygène* de l'air. L'*iode* est également absorbé avec rapidité.

Les solutions de *tri-β naphtyl-méthyle* se décolorent en quelques heures, même à l'obscurité, et perdent leur pouvoir réducteur.

8° Radicaux libres de formule C^nH^{2n-43}

α NAPHTYL- α, α DINAPHTYLÈNE-MÉTHYLE



$C^{31}H^{19}$

Schmidlin et Massini (98) préparèrent en 1909 le *chlorure de naphtyl-dinaphtylène-méthane* en traitant le *trinaphtylcarbinol* par un mélange de *chlorure d'acétyle* et *d'oxychlorure de phospore*. Dans ces conditions, il y a à la fois remplacement de l'*oxhydrile de l'alcool* par du *chlore*, et départ d'une molécule d'*hydrogène* avec formation d'un groupe *dinaphtylène*.

Le chlorure à l'état pur se présente en beaux cristaux jaunes, fondant à 234°. Il est insoluble dans l'éther et la *ligroine*, peu soluble dans l'*alcool*, l'*acide acétique*, l'*acétate d'éthyle* froid, très soluble dans le benzène et le chloroforme. Le chlorure traité par l'*acide sulfurique* devient bleu.

L'action de l'*argent* réduit sur une solution benzénique de ce *chlorure de naphtyl-dinaphtylène-méthane* fait virer sa coloration du jaune au vert foncé (rouge par transparence). Par évaporation de la solution, on obtient des cristaux verts foncés fondant à 180°.

Les solutions du radical n'absorbent pas l'*oxygène*. Réduites par le *zinc* et *l'acide chlorhydrique*, elles se décolorent. Traitées par l'*acide sulfurique*, elles virent au rouge.

Le poids moléculaire trouvé pour le *naphtyl-dinaphtylène-méthyle* est de 544. Cette valeur est intermédiaire entre la valeur théorique correspondant au radical libre (391), et la valeur théorique correspondant à la formule double (782).

On admet par suite l'existence dans les solutions de *naphtyl-dinaphtylène-méthyle*, d'un équilibre analogue à celui qui existe entre le *triphénylméthyle* et l'*hexaphényléthane*.

9° Radicaux libres de formule C^nH^{2n-45}

α NAPHTYL-(DIPARABIPHÉNYL)-MÉTHYLE

$C^{10}H^7(C^6H^5\text{-}C^6H^4)^2\,C\,—$ $C^{35}H^{25}$

Schlenk et Bornhardt (77) préparent en 1913 l'alcool correspondant, en condensant le *magnésien* du *bromure de naphtalène* avec la *di-biphénylcétone*, et passent au dérivé halogéné par action du *chlorure d'acétyle* à chaud.

Faisant ensuite réagir — à l'abri de l'air et en atmosphère carbonique — du *cuivre* sur la solution benzénique de ce chlorure, ils obtiennent une solution brun rouge d'*α naphtyl-(diparabiphényl)-méthyle*. Après évaporation du *benzène*, il reste une poudre cristalline vert clair.

Les solutions d'*α naphtyl-(diparabiphényl)-méthyle* sont très avides d'*oxygène* ; elles se décolorent rapidement à l'air et de façon définitive, ce qui permet de supposer une dissociation totale du composé dimoléculaire en un radical libre. La détermination du poids moléculaire est en accord avec cette hypothèse.

Le radical additionné de sodium donne un dérivé sodé violet (80).

10° Radicaux libres de formule C^nH^{2n-47}

TRI-PARABIPHÉNYL-MÉTHYLE

$(C^6H^5\text{-}C^6H^4)^3\,C\,—$ $C^{37}H^{27}$

Le *tri-parabiphényl-méthyle* fut préparé par Schlenk et ses élèves en 1910, par action du *zinc* ou de l'*argent* sur le chlorure correspondant (87). L'opération est à faire à l'abri de l'air et en atmosphère carbonique. Le rendement est sensiblement amélioré, et le produit obtenu plus facile à purifier, si l'on prend du *cuivre* comme métal.

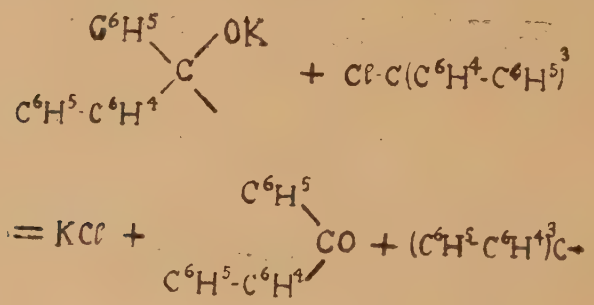
Le *tri-parabiphényl-méthyle* solide et fraichement préparé est verdâtre. Il fond en tube scellé à 186°. Il est relativement soluble dans les solvants organiques, en donnant une solution verte sous faible épaisseur, violette sous forte épaisseur.

Il absorbe l'*oxygène*, — à l'état solide comme à l'état dissous — en formant un peroxyde et en se décolorant. Cette décoloration est d'emblée définitive ; on en déduit que le *tri-parabiphényl-méthyle* n'existe qu'à l'état de radical libre, ce que confirme du reste la valeur 472 trouvée pour le poids moléculaire par cryoscopie dans le *benzène*.

Selon Schmidlin (102), il existerait deux isomères du *tri-parabiphényl-méthyle* : une solution benzénique de *chlorure de tribiphénylméthane* chauffée avec du *cuivre* deviendrait verdâtre puis rouge-violacée, et enfin noirâtre — cette coloration dépendant de la proportion des deux isomères. L'α *triparabiphényl-méthyle* cristallisé serait vert ; mis en solution, il deviendrait rouge. Le β *triparabiphényl-méthyle* cristallisé serait vert foncé également, mais sa solution serait bleue.

Schlenk (79) montra qu'il n'en était rien et que Schmidlin avait commis l'erreur de partir de matières premières impures qui l'avaient conduit à l'obtention d'un mélange de deux carbinols, l'un correspondant au *triparabiphényl-méthyle,* l'autre correspondant à un biradical (Voir page 58).

En 1913, Schlenk (78) indiqua un autre mode de formation du radical par action de la *phényl-biphényl-cétone* sur du *potassium* et condensation avec le *chlorure de tribiphénylméthane* selon la réaction :

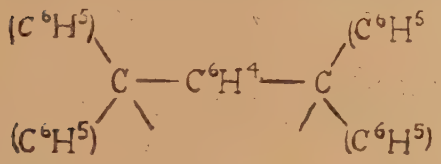


CHAPITRE TROISIÈME

BIRADICAUX

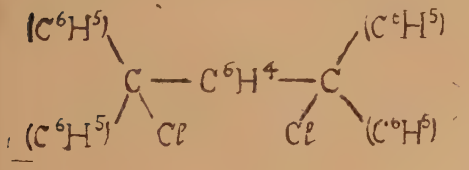
1° Biradicaux de formule C^nH^{2n-40}

BIS-2-4-(DIPHÉNYL-MÉTHYL)-BENZÈNE

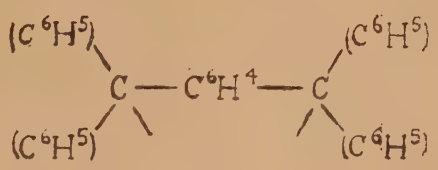


$C^{32}H^{24}$

Selon Stark, l'action d'un métal sur le *bis-2-4(chloro-diphényl-méthyl)-benzène* (I) devait provoquer la formation dun carbure ayant la constitution II, III, IV ou V :

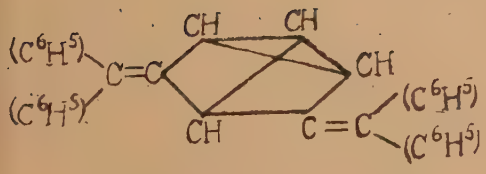


I

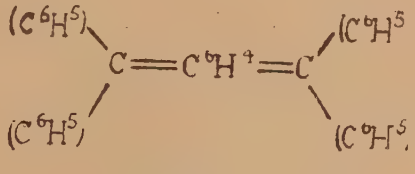


II

III



IV

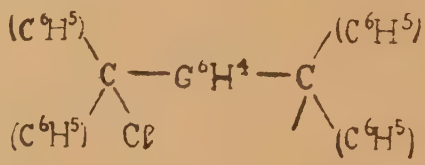


V

En pratique, STARK obtint un corps jaune et fluorescent, indifférent à l'*oxygène* auquel il attribua la constitution V.

SCHLENK et BRAUN (81) reprirent ces expériences, et montrèrent que STARK avait fait erreur, d'une part pour avoir utilisé des matériaux sans doute impurs, d'autre part pour ne pas s'être mis suffisamment à l'abri de l'action de l'air : le produit que STARK obtenait et qui paraissait insensible à l'action de l'*oxygène*, était déjà peroxydé pendant sa préparation.

Selon SCHLENK et BRAUN, l'action à basse température et à l'abri de l'air de l'*argent* réduit sur le *bis-2-4-(chloro-diphényl-méthyl)-benzène* provoque en réalité le départ d'un seul atome de *chlore* par molécule de *chlorure*, d'où la formation du radical VI :

VI 

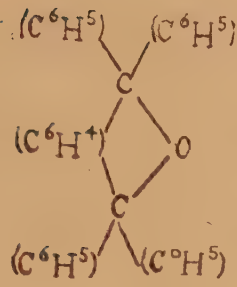
La solution de ce radical est jaune. Elle est très réductrice, et abandonnée à l'air se décolore rapidement pour se recolorer si on la place à nouveau dans une atmosphère inerte. Décoloration et recoloration peuvent se produire 4 à 5 fois de suite, ce qui laisse supposer que le radical est en équilibre avec une forme dimoléculaire. Le *chlore* restant dans la molécule du radical est décelable par la coloration brune qu'il donne avec le *phénol*.

En faisant réagir à chaud et à l'abri de l'air de l'*argent* réduit sur une solution de *bis-2-4(chloro-diphényl-méthyl)-benzène*, la solution obtenue est violette au lieu d'être jaune. Elle contient le biradical II.

La solution de *bis-2-4(diphényl-méthyl)-benzène* absorbe l'*oxygène* en se décolorant. Du processus d'oxydation on peut déduire que le radical est en équilibre avec une forme dimoléculaire.

Si on concentre la solution benzénique du radical, le produit obtenu répond encore à la composition C^nH^{2n-40}, mais il n'est plus identique au radical libre. En particulier, il est incolore, insoluble dans le benzène, soluble dans le *xylol* et l'*anisol*. On suppose que l'évaporation du solvant polymérise le radical de façon irréversible.

SCHLENK et BRAUN (82) essayèrent également de préparer le *bis-2-3-(diphényl-méthyl)-benzène*, mais en voulant passer du carbinol correspondant au chlorure, ils obtinrent l'anhydride :



2° Biradicaux de formule C^nH^{2n-48}

BIS-4-4'-(DIPHÉNYL-MÉTHYL)-BIPHÉNYLÈNE

$(C^6H^5)^2C\text{-}C^6H^4\text{-}C^6H^4\text{-}C(C^6H^5)^2$ $C^{38}H^{28}$

Tchitchibabine (110) prépare le *bis-4-4'-(diphényl-méthyl)-biphénylène-diol*, en condensant le *bromure de phényl-magnésium* et l'ester *méthylique* de l'*acide P-P'-dicarbonique du biphényle* :

$(C^6H^5)^2C(OH)\text{-}C^6H^4\text{-}C^6H^4\text{-}C(OH)\ (C^6H^5)^2$

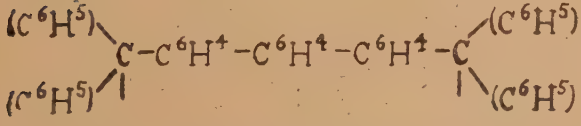
Il passe au chlorure par action d'*acide chlorhydrique* sur ce diol, puis au biradical par action d'un métal sur le chlorure.

La solution du biradical rappelle par sa couleur une solution de caméléon. Elle absorbe l'*oxygène* en se décolorant. Le peroxyde formé ne précipite pas. Le radical à l'état solide absorbe également l'*oxygène*.

Schlenk et Braun (82) essayèrent de préparer l'isomère 2-2' du biradical. Le passage du diol au chlorure se révéla impossible. Ils réussirent par contre à préparer le radical 3-3' qui est incolore à l'état solide, et orangé en solution. De plus, ce biradical est relativement moins dissocié que le biradical 4-4'.

3° Biradicaux de formule C^nH^{2n-56}

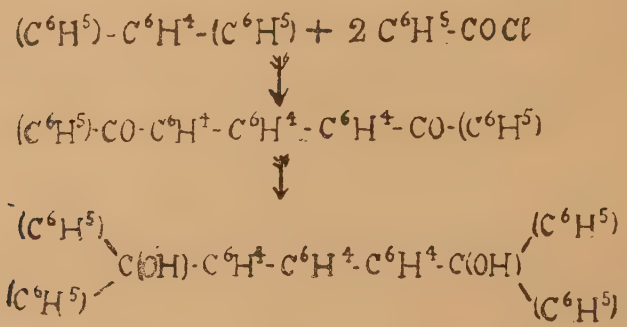
BIS-4-4'-(DIPHÉNYL-MÉTHYLE)-TERPHÉNYLÈNE



$C^{44}H^{32}$

Muller et Sok (68) préparèrent en 1937 le *bis-4-4'-(diphényl-méthyle)-terphénylène* en condensant le *terphényle* avec le *chlorure de benzoile* en présence de *chlorure d'aluminium* ; ils obtinrent ainsi le

P-P'-dibenzoile-terphénylène, qui traité par le *phényle-lithium* se transforme en *bis 4-4' (diphényl-méthyle)-terphénylène-diol.*



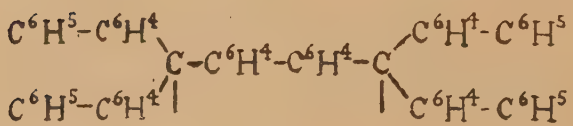
Le diol est transformé en chlorure par action de l'*acide chlorhydrique* et du *chlorure d'acétyle.*

Si l'on chauffe une solution benzénique du *chlorure* avec du *cuivre,* il se développe une coloration rouge foncée. Muller et Sok l'attribuent à la formation de *bis 4-4' (diphényl-méthyle)-terphénylène.*

Ces chercheurs pensent pouvoir préparer par la même méthode des biradicaux analogues correspondant aux tétra- et pentaphénylène.

4° Biradicaux de formule C^nH^{2n-80}

BIS-4-4'-(DI-BIPHÉNYLMÉTHYL)-BIPHÉNYLÈNE



$C^{62}H^{44}$

Rappelons que Schmidlin (102) croyait en 1912 avoir préparé deux isomères du *tribiphénylméthyle.* Mais un an plus tard, Schlenk émit l'hypothèse que ce que Schmidlin considérait comme un mélange de deux isomères, ne devait être qu'un mélange de *tribiphénylméthyle* et de *bis 4-4' (di-biphénylméthyle)-biphénylène* (79) (voir page 54).

En 1915, Schlenk confirma cette hypothèse en réalisant la préparation du *bis 4-4' (di-biphénylméthyl)-biphénylène* et en montrant l'identité du produit obtenu, avec le *tribiphénylméthyle* β de Schmidlin.

Schlenk prépara le diol correspondant au radical *bis 4-4' (di-biphénylméthyl)-biphénylène* en condensant le *para-iodure de biphényl-*

magnésium et l'ester *biphénylène* (*4-4' dicarbonique*). Ce diol est transformé en chlorure par action de l'*acide chlorhydrique* et du *chlorure d'acétyle,* puis en *bis 4-4'* (*di-biphénylméthyl*)*-biphénylène* par action d'un métal sur le *chlorure*. Le radical est soluble en bleu dans les solvants organiques et cristallise en aiguilles à reflets verdâtres. Il absorbe l'oxygène en se décolorant, ce qui prouve que le carbure a bien la constitution d'un radical, et non une constitution biquinonique.

CHAPITRE QUATRIÈME

RADICAUX AYANT UNE DOUBLE LIAISON DANS LEURS GROUPES DE SUBSTITUTION

Ziegler (133) montra en 1923 qu'une solution benzénique de *diphényl-(diphényl-vinyl)-méthyle* était dissociée à la température de 4° à raison de 80 %, alors que dans les mêmes conditions, le *triphényl-méthyle* l'était au maximum de 5 %.

Wittig et Obermann (130) constatèrent ensuite que le *tétra-(diphényl-vinyl)-éthane* se dissociait partiellement dans le *xylol* bouillant en *bis(diphényl-vinyl)-méthyle* selon l'équilibre suivant :

$$[(C^6H^5)^2C = CH]^2CH\text{-}CH[CH = C(C^6H^5)^2]^2$$
$$\rightleftharpoons 2[(C^6H^5)^2C = CH]^2CH$$

alors que le *tétraphényléthane* dans les mêmes conditions ne se dissociait pas.

C'est pourquoi Wittig et Kosack se proposèrent d'étudier l'influence du groupe *vinyle* sur la dissociation. Ils pensaient qu'en allant du *diphényl-(diphényl-vinyl)-méthyle* au *tri-(diphényl-vinyl)-méthyle* ou devait observer une augmentation du degré de dissociation analogue à celle qui se produit quand on passe du *diphényl-biphényl-méthyle* au *tribiphénylméthyle*. L'expérience a confirmé leur hypothèse.

1° DIPHÉNYL-(ββ DIPHÉNYL-VINYL)-MÉTHYLE

$(C^6H^5)^2[(C^6H^5)^2C = CH]C —$ $C^{27}H^{21}$

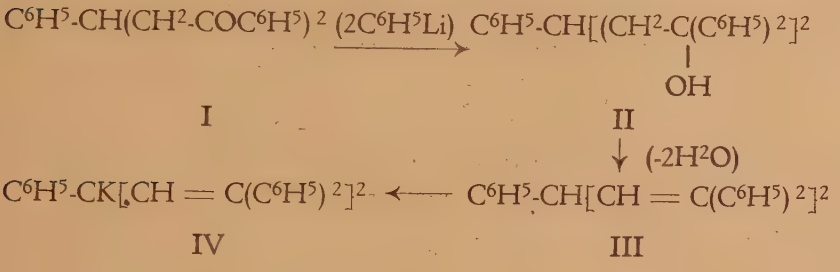
Ce radical existe à l'état dissocié à raison de 80 % dans les solutions benzéniques à la température de 4°.

2° PHÉNYL-BIS-(ββ DIPHÉNYL-VINYL)-MÉTHYLE

$C^6H^5[(C^6H^5)^2C = CH]^2C —$ $C^{35}H^{27}$

Pour préparer ce radical, Wittig et Kosack (129 et 128) transforment la *cétone I* en *alcool II* par action de *phényle-lithium*. Cet

alcool, sous l'influence de l'*acide acétique,* perd deux molécules d'eau et donne naissance au *phényle-bis*(3,3 *diphényl-vinyl*)*-méthane III,* que l'on transforme en un dérivé du *potassium IV.* Puis on libère le radical par action du *dibromure de tétraméthyl-éthane.* Toutes ces opérations doivent être réalisées à l'abri de l'air dans une atmosphère d'azote.



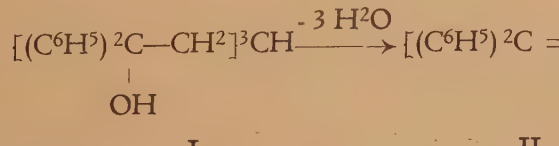
Le *phényl-bis-*(3,3*diphényl-vinyl*)*-méthyle* cristallise en beaux cristaux verdâtres. La solution verte se décolore rapidement par action de l'*oxygène* sans qu'il y ait ensuite recoloration. Les cristaux exposés à l'air tombent en poudre blanche en l'espace de quelques heures.

Wittig et Kosack en déduisent que leur carbure à l'état solide et à l'état dissous est totalement dissocié. Les déterminations moléculaires devant confirmer cette hypothèse n'avaient pas encore été effectuées en 1937.

3° TRI-(3,3 DIPHÉNYL-VINYL)-MÉTHYLE

$[(C^6H^5)^2C = CH]^3C$ $C^{43}H^{33}$

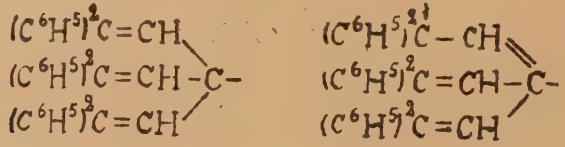
Wittig et Kosack (128) le préparent par action du *phényl-litihium* sur l'ester *triphényle* de *l'acide méthane tri-acétique.* Ils obtiennent ainsi l'*alcool I* qui se déshydrate en *tri-*(*diphényl-vinyl*)*-méthane II.* On transforme ce dernier en un dérivé du potassium, et on libère le radical par action du *dibromure de tétraméthyl-éthane.*



La solution est violette. le radical cristallisé est presque noir. Il absorbe l'oxygène et se décolore pour ne plus se recolorer, en l'espace d'une minute.

Le radical est donc totalement dissocié.

Wittig et Kosack admettent qu'il pourrait exister l'isomérie suivante :



Troisième Partie

Constitution du TRIPHÉNYLMÉTHYLE et de ses ANALOGUES

La détermination de la constitution du carbure découvert par Gomberg fit l'objet d'une controverse qui dura de nombreuses années. Les uns ne pouvaient concevoir l'existence d'un *radical* à l'état libre. Les autres n'admettaient pas la conception de Tchitchibabine, selon laquelle un corps saturé peut être suffisamment instable pour simuler un corps non saturé. Enfin, la valeur trouvée pour le poids moléculaire tendait à faire croire à l'existence du carbure considéré sous une forme exclusivement dimoléculaire.

Aujourd'hui, personne ne paraît plus mettre en doute l'existence du *radical libre triphénylméthyle* et de carbures analogues, dans lesquels un atome de carbone n'a que trois valences satisfaites, la quatrième restant à saturer.

Mais la discussion est-elle vraiment close ? Il semble bien que Gomberg ait réussi à concilier dans une même formule des arguments qui paraissaient à l'origine, diamétralement opposés : trivalence du carbone, constitution quinoïde, ionisation.

*
* *

Gomberg, se basant sur le mode de préparation et sur les curieuses propriétés de son carbure — bien que le poids moléculaire trouvé parut trop élevé pour pouvoir correspondre à une forme monomoléculaire — n'hésita pas à le considérer comme un *radical libre* ayant pour formule $(C^6H^5)^3C$, auquel il donna le nom de *triphénylméthyle* (29).

Dès lors, le mode de préparation s'expliquait par le départ sous l'action d'un métal, d'une molécule de *chlore* entre deux molécules de

chlorure de triphénylméthane ; le carbure résultant possédait un carbone central trivalent, ayant par suite une valence non saturée. La réactivité de ce carbure vis-à-vis des *halogènes* et de *l'oxygène*, la composition quantitative des combinaisons obtenues par action de ces éléments, étaient en parfait accord avec la formule donnée par Gomberg. L'hypothèse du *radical libre* était également compatible avec l'existence de combinaisons telles que *triphénylméthyle-esters, triphénylméthyle-cétones* (30). La valence restant libre ne pouvait être saturée, d'après Gomberg, que par des éléments simples, *halogènes* ou *oxygène* et non par des groupes plus lourds, tels que le *phényle*, d'où les difficultés éprouvées dans la préparation du *tétraphénylméthane*.

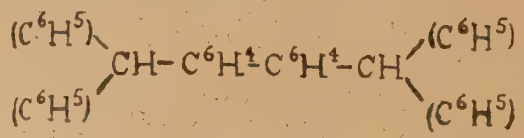
La découverte du *triphénylméthyle* prouvait donc la possibilité d'existence à l'état libre de composés à carbone non saturé, dans lesquels la non saturation n'était pas due à l'existence de liaisons multiples.

Gomberg prévoyant l'objection que devait lui faire deux ans plus tard Tchitchibabine, ajoutait que son carbure ne pouvait pas être considéré comme de l'*hexaphényléthane* instable, dont la formation s'expliquerait par la réaction :

$$2(C^6H^5)^3C\,Cl + M = M\,Cl^2 + (C^6H^5)^3C - C(C^6H^5)^3$$

car si le *chlore* et le *brome* pouvaient donner avec l'*hexaphényléthane* du *chlorure* et du *bromure* de *triphénylméthane*, on concevait difficilement qu'une solution diluée d'*iode*, à zéro degré, ou *l'oxygène* de l'air, puissent scinder la molécule, pour former un *iodure* ou un *peroxyde*.

En 1902, la découverte de l'*hexaphényléthane* par Gomberg vint confirmer sa manière de voir. L'*hexaphényléthane* obtenu en faisant agir à chaud le *zinc* sur le *chlorure de triphénylméthane* — en présence d'*acide acétique* ou d'*éther monochloré* du type $Cl\text{-}CH^2\text{-}O\text{-}C^2H^5$ — était parfaitement stable (33). Il n'additionnait pas les *halogènes* et résistait aux oxydants tels que le *bichromate de potassium* en milieu *acétique*. Ullmann et Borsum (116), peu de temps avant Gomberg, avaient déjà préparé ce carbure par un procédé analogue, mais lui avaient attribué par erreur, au lieu de la constitution de l'*hexaphényléthane*, celle d'un dérivé du *diphényle*.



*
* *

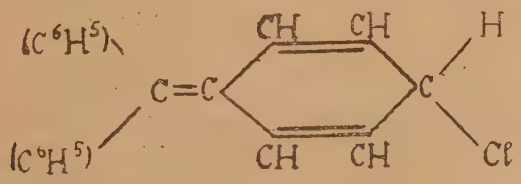
Cette conception de Gomberg n'allait pas tarder à soulever de nombreuses objections. Les uns, comme Norris, Sanders, Wentzel et Kehrmann se basaient sur le fait que la formule de Gomberg était insuffisante à expliquer l'existence d'un produit coloré et d'un produit incolore. D'autres, comme Tchitchibabine, niaient simplement la possibilité d'existence d'un *radical* à l'état libre. D'autres enfin, tels que Bayer et Villiger, dépassant l'hypothèse de Gomberg, affirmaient qu'une formule unique du type R^3C était compatible avec un changement de coloration, si l'on admettait pour le radical une possibilité d'ionisation.

C'est en étudiant les sels doubles que forme le *chlorure de triphénylméthane* avec les *chlorures* métalliques, que Kehrmann et Wentzel, reprenant une hypothèse déjà émise par Norris et Sanders, arrivèrent à cette conclusion, que le *triphénylméthyle* devait sa coloration à un changement de constitution provoquant l'apparition d'un *chromophore* de nature *quinoïde* (62 et 63). Si en effet sur un cristal incolore de *chlorure de triphénylméthane*, on verse de l'*acide sulfurique* froid, il se dissout à la façon d'un cristal de *chlorure de sodium*, en dégageant de l'*acide chlorhydrique*.

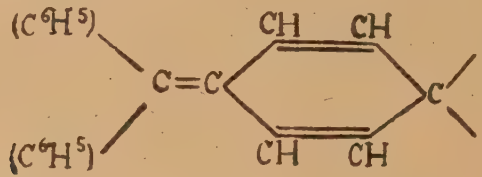
De plus, la solution formée devient jaune intense. Etendue d'eau, elle ne se décolore qu'au moment où la totalité du *triphénylcarbinol* se trouve précipité. Cette même coloration jaune se produit si on ajoute de l'*acide chlorhydrique* fumant à une solution acétique de *triphénylcarbinol* ou de *chlorure de triphénylméthane*. On crut d'abord qu'elle était due à la formation d'un produit d'addition entre le *triphénylcarbinol* et l'acide, avec élimination d'eau. On admit ensuite qu'elle était due à la formation d'un sel double, analogue au chlorure double, jaune, obtenu par action du *chlorure de triphénylméthane* sur le *chlorure d'aluminium* ou d'*étain*.

Le *chlorure de triphénylméthane*, et les *chlorures* des *métaux* considérés, étant chacun incolore, Kehrmann et Wentzel en déduisaient que le *chlorure de triphénylméthane* dans son sel double, devait exister sous une forme colorée, due à un *chromophore quinoïde*.

Le *chlorure de triphénylméthane* coloré avait par suite la constitution :

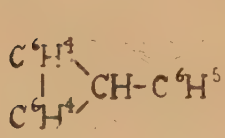


Par analogie, ces auteurs admirent pour le *triphénylméthyle* lui-même l'existence de deux formes : l'une incolore répondant à la formule R^3C établie par Gomberg ; l'autre colorée, provenant de la forme quinoïde du *chlorure de triphénylméthane*, par élimination d'une molécule d'*acide chlorhydrique*, et répondant à la formule :

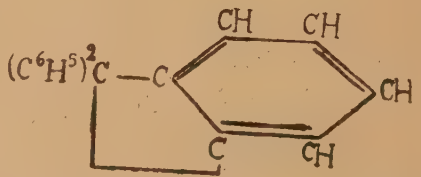


Le *triphénylméthyle* coloré possédant un carbone bivalent a, par suite de ses deux valences libres, la possibilité de fixer un acide ou un sel métallique, pour donner un sel double coloré.

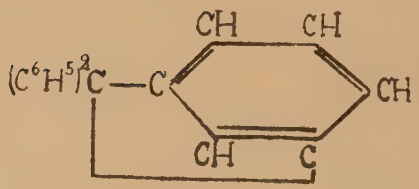
Discutant l'hypothèse de Kehrmann et Wentzel, Gomberg montra que les preuves expérimentales apportées étaient insuffisantes. Kehrmann et Wentzel prétendaient en effet, que l'*acide sulfurique* — agissant sur une molécule de *chlorure de triphénylméthane* — provoque le départ d'*acide chlorhydrique* et une transposition moléculaire. Cette réaction aboutirait donc à la formation d'un carbure correspondant à l'un des cinq schémas suivants :



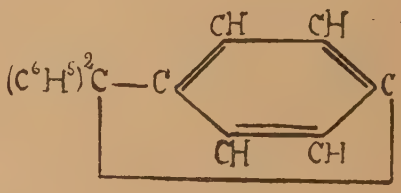
I



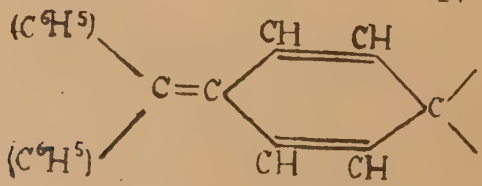
II



III



IV



V

Or, le carbure du type I, obtenu déjà par Haemilian puis Fischer (18) en décomposant du *chlorure de triphénylméthane* à 250°, est stable et différent du *triphénylméthyle*. Les formules II, III et IV n'expliquent pas non plus l'instabilité du *triphénylméthyle*. Reste donc le schéma V déjà indiqué par Nef. Il aurait l'avantage de mettre en évidence l'instabilité du *triphénylméthyle* et l'origine de sa coloration. Mais il ne correspond pas à la formule brute $C^{19}H^{15}$ du *triphénylméthyle*. En outre, l'action d'un métal sur le *chlorure de triphénylméthane* libère du *chlore* et non de l'*acide chlorhydrique*. Pour le confirmer, Gomberg ayant constaté que le *mercure* est sans action sur une solution diluée d'*acide chlorhydrique* dans le *benzène*, utilisa pour préparer son *triphénylméthyle* non plus du *zinc*, mais du *mercure* ; s'il y avait formation d'*acide chlorhydrique*, le *triphénylméthyle* devait se polymériser. Or, il ne put mettre en évidence la formation ni d'*hexaphényléthane*, ni d'*acide chlorhydrique*, ce qui prouvait que le métal avait libéré du *chlore* et non de *l'acide* (34). Enfin, Gomberg (32) remarquait que des dérivés parasubstitués du *chlorure de triphénylméthane*, tel le *paratritolylchlorométhane*, avaient aussi la possibilité de s'unir à des acides ou à des sels pour donner des dérivés à coloration intense. Or, l'existence sous une forme quinoïde du *paratritolylchlorométhane* et la fixation ultérieure d'un acide ou d'un sel sur le carbone bivalent, exigeraient l'élimination préalable de *chlorure de méthyle*, ce qui n'est pas le cas :

$$(CH^3\text{-}C^6H^4)^3C\,Cl \longrightarrow (CH^3\text{-}C^6H^4)^2C = C^6H^4\langle + \; ClCH^3$$

Gomberg en conclut que l'action de l'acide sur le chlorure se fait sans transposition moléculaire :

$$(C^6H^5)^3CCl + SO^4H^2 = (C^6H^5)^3CSO^4H + HCl$$

avec formation de *sulfate acide de triphénylméthane*. La réaction provenait uniquement de la basicité du *triphénylcarbinol*.

Pour expliquer leur coloration, Gomberg remarqua que les sels dérivés du *triphénylméthyle* sont jaunes en solution, et incolores à l'état solide, du moins si les solutions sont peu colorées. Les combinaisons *triphénylméthyle-éther*, ou *cétone*, sont presque incolores à l'état solide, alors que leurs solutions sont franchement jaunes. Il semble donc qu'entre le produit dissous et le produit solide existe la même différence qu'entre un ion et son élément, qu'entre l'élément iode coloré, et son ion incolore. Gomberg admit par analogie, que dans les solutions de *triphénylméthyle* ou de ses sels, pourraient exister des pseudo ions $(C^6H^5)^3C^+$ et $(C^6H^5)^3C^-$.

Pour répondre à l'objection que le *chlorure de triphénylméthane* lui-même était incolore en solutions, alors qu'il devait se produire une pseudo-ionisation comme pour le *triphénylméthyle*, GOMBERG montra que la pseudo-ionisation, et par suite la coloration du *chlorure de triphénylméthane*, se manifeste si l'on opère dans des conditions plus favorables à la dissociation. WERNER, puis KAHLENBERGER et LINCOLN montrèrent que le *nitrobenzène* est un solvant dissociant, qui à froid dissout sans coloration le *chlorure de triphénylméthane*, mais à chaud la solution se colore en jaune. GOMBERG constate que dans le *chlorure d'acétyle*, le *chlorure de triphénylméthane* se dissout en jaune même à froid. Une addition d'*éther* décolore la solution. Enfin, selon WALDEN, le *chlorure de triphénylméthane* se dissout en jaune également dans le *sulfure de carbone* et *l'anhydride sulfureux liquide*. Dans ce dernier cas, la dissociation est particulièrement élevée, ce que confirme l'étude du pouvoir conducteur de la solution.

GOMBERG maintient donc son point de vue, selon lequel le *triphénylméthyle* est un *radical libre* répondant à la formule R^3C.

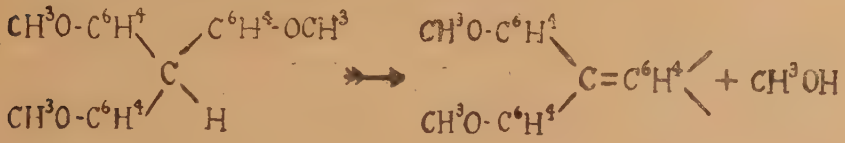
Incolore à l'état solide, il se dissout en jaune dans les solvants organiques par formation de pseudo-ions R^3C^+ ou R^3C^-. C'est pour cette même raison que les sels dérivés du *triphénylméthyle* — ainsi que les sels doubles — sont colorés. Le *triphénylcarbinol* lui, est toujours incolore, car c'est une base faible et peu dissociée.

Quelques années plus tard, MEYER et WIELAND montrèrent que le *triphénylméthyle* ne devait pas avoir la même constitution que les pseudo-ions libérés par les sels du *triphénylméthyle*. En effet, les spectres d'absorption du *radical* et des *sels* accusaient de grandes différences (67).

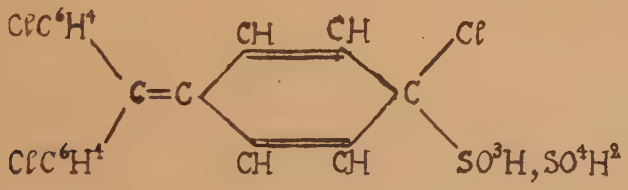
BAYER et VILLIGER n'admirent pas davantage la structure quinoïde proposée par KEHRMANN et WENTZEL :

1° Quand on fait agir un réducteur ou un oxydant sur une solution acétique jaune de *triphénylcarbinol*, si le radical avait une constitution quinoïde, la réaction devrait être plus violente qu'avec le *chlorure de triphénylméthane* incolore. Or la substance colorée est aussi stable que l'autre.

2° Le *trianisylcarbinol* donne avec l'*acide sulfurique* un dérivé jaune, sans mise en liberté d'*alcool méthylique*, ainsi que l'exigerait une molécule à forme quinoïde.



3° Bayer et Villiger préparèrent un dérivé *para-tri-halogéné* du *triphénylméthyle*, le *sulfate de para-trichlore-triphénylcarbinol*. Si ce corps a une constitution quinoïde, il doit libérer du *chlorure d'argent*, par action d'un sel soluble d'*argent*. Or ce composé traité 24 heures par de l'*acétate d'argent* ne donna pas trace de *chlorure d'argent*.



Bayer et Villiger en concluent que le *triphénylméthyle* est comparable à un métal, susceptible d'exister sous forme atomique et sous forme ionique.

Par certaines de ses réactions, le *triphénylméthyle* serait voisin d'un métal monovalent : comme le *sodium*, il s'unit à *l'oxygène*. Pour le reste, il s'apparente à l'*aluminium* ; l'*hydroxyde d'aluminium* et le *triphénylcarbinol* sont des bases faibles (6). Comparant les sels du *triphénylméthyle* à ceux que donne l'*ammoniaque*, Bayer et Villiger les appelèrent *sels carbonium* (7). Ces *sels carbonium* auraient la possibilité de s'ioniser. Cette ionisation provoquerait l'apparition d'une coloration due non pas à la formation d'un chromophore quinoïde, mais à un changement d'état dans la nature de l'élément *triphénylméthyle*.

Pour mettre en évidence le fait que l'ionisation provoque un changement d'état, Bayer et Villiger appellent *valence carbonium* la valence qui unit le radical *triphénylméthyle* au reste de la molécule, et la symbolisent par le signe ~~.

$$(C^6H^5)^3C\,O\,H + S\,O^4H^2 = (C^6H^5)^3C \sim\sim OSO^3H + H^2O$$

Quand au phénomène lui-même, ils le nomment *halochromie*.

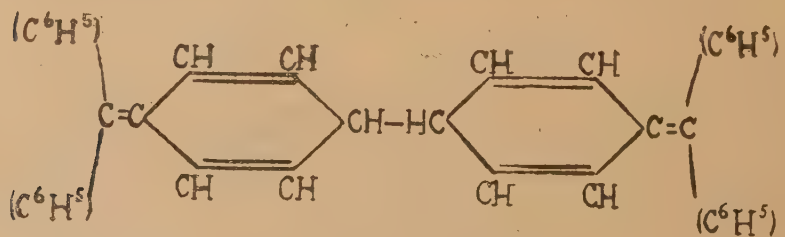
Hofmann, Kirmreuther et Thal (60) furent d'accord avec Bayer pour comparer le *triphénylméthyle* à un métal, et expliquer la coloration de ses sels par ionisation : le *perchlorate de triphénylcarbinol* a une coloration particulièrement intense, même dans des solvants aussi peu dissociants que le *tétrachlore-éthane,* et cette solution présente une conductivité élevée.

Plus tard, Hantzsch et Meyer montrèrent au contraire que l'ionisation à elle seule était insuffisante à expliquer la coloration des sels de *triphénylméthyle.* En effet, la solution fraîchement préparée du *bromure de triphénylméthane* dans la *pyridine* est incolore et néanmoins elle conduit le courant ; si cette conductivité va en diminuant, c'est par suite de la combinaison du *bromure de triphénylméthane* avec le solvant, en un composé non conducteur (52).

*
* *

Heintschel, admettant avec Gomberg que le *triphénylméthyle* et l'*hexaphényléthane* ne constituaient pas un seul et même carbure, remarquait cependant que ce dernier n'apportait qu'une preuve incertaine à l'existence d'une forme monomoléculaire de son radical. En effet, le carbure $C^{19}H^{15}$ a un poids moléculaire calculé égal à 243, la forme double un poids moléculaire égal à 486. Le poids moléculaire moyen de 351 trouvé à l'époque par Gomberg — les propriétés chimiques du carbure mises à part — ne permettait pas d'opter pour une forme plutôt que pour l'autre (58).

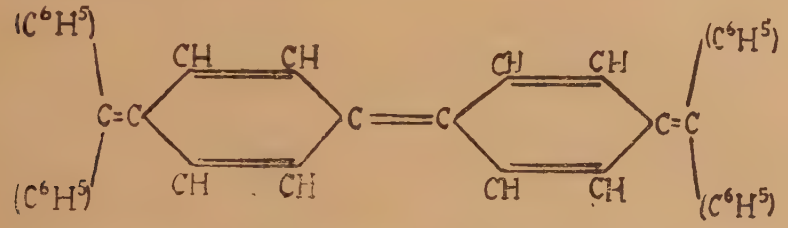
Admettant pour le *chlorure de triphénylméthane* (59) la formule donnée par Kehrmann et se souvenant que le *triphénylméthyle* s'obtient par libération sous l'action d'un métal, d'une molécule de *chlore* entre deux molécules de *chlorure,* Heintschel propose la formule suivante :



Cette formule, selon cet auteur, expliquerait la réactivité du carbure par rupture possible de la valence médiane sous l'action d'un

oxydant ou d'un halogène. En outre, elle serait compatible avec la coloration du radical.

Gomberg répondit que cette formule n'est pas en accord avec les propriétés chimiques du carbure. Il lui parrut impossible que l'*oxygène* puisse briser la liaison reliant les deux noyaux quinoïdes. Quant aux oxydants plus violents, ils devraient fournir non pas un peroxyde, mais le dérivé quinonique suivant :



Willstatter et Kalb affirment à leur tour que des composés ayant formule analogue à celle proposée par Heintschel pour le *triphénylméthyle,* devaient être très résistants à l'oxydation (126).

*
* *

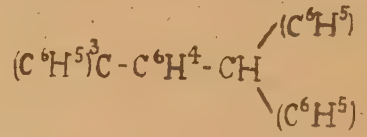
De nouvelles déterminations de poids moléculaires amenèrent néanmoins Gomberg à modifier quelque peu sa conception première et à admettre l'existence de deux constitutions possibles pour le *triphénylméthyle,* selon qu'on le considérait coloré ou non : le *triphénylméthyle* devait exister à l'état monomoléculaire, coloré et actif, mais aussi sous une forme condensée double incolore, ayant pour poids moléculaire la valeur 486, identique à celle de l'*hexaphényléthane.*

Néanmoins, la forme condensée du *triphénylméthyle* ne devait être confondue avec l'*hexaphényléthane* qui fond à 225°, est incolore solide et dissous, insoluble dans l'*anhydride sulfureux* et non conducteur, stable, inactif, en un mot saturé. Le *triphénylméthyle* de Gomberg, au contraire, fond à 147°, est incolore solide, jaune en solution, soluble dans l'*anhydride sulfureux,* conducteur et très actif.

Le *triphénylméthyle* pouvait donc exister sous deux formes : l'une monomoléculaire R^3C (37), l'autre condensée, double, de formule $(R^3C)^2$ pour bien marquer sa différence avec l'*hexaphényléthane.*

Vorländer admit cette conclusion par analogie avec les formes incolores et colorées des halogénures de cétones (118).

Tchitchibabine (107), par contre, prétendit que ce que Gomberg considérait comme un *radical libre*, n'était que de l'*hexaphényléthane*, et que son *hexaphényléthane* n'était que du *benzhydryltétraphénylméthane* :



Voici ses principaux arguments :

1° Le poids moléculaire du carbure considéré est égal à 486.

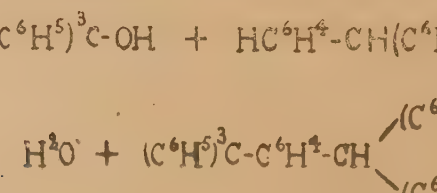
2° Certaines particularités de structure peuvent faire que des corps saturés réagissent parfois à la façon de corps non saturés. Gomberg lui-même en fournit un exemple en signalant que l'*iodure de triphénylméthane* absorbe *l'oxygène* de l'air aussi facilement que son carbure soit disant non saturé.

3° Les substances qui contiennent de nombreux atomes ou radicaux électronégatifs, sont portés à se dissocier au point de la molécule où ces radicaux sont accumulés.

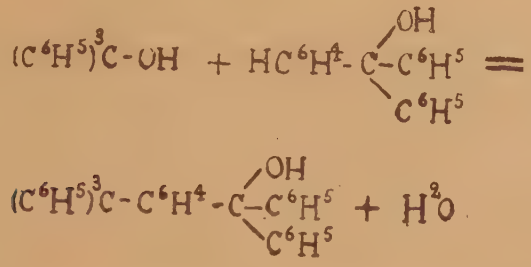
4° En ce qui concerne la grande affinité du carbure de Gomberg vis-à-vis de l'oxygène de l'air à la température ordinaire, Engler a montré que beaucoup de substances saturées sont douées d'un semblable pouvoir d'autooxydation.

5° L'instabilité du *pentaphényléthane* (109) constatée également par Cone et Robinson (14) était un atout en faveur de celle de l'*hexaphényléthane*.

Tchitchibabine affirme en outre que le carbure que Gomberg considère comme de l'*hexaphényléthane*, est du *benzhydryltétraphénylméthane*. En effet, sa formation se fait dans des conditions particulières, c'est-à-dire en présence d'un catalyseur, l'*acide chlorhydrique*. Tchitchibabine admet que dans une première phase de la réaction, se formerait du *triphénylcarbinol* ; dans une deuxième phase — par réduction partielle de ce dernier — du *triphénylméthane* ; enfin dans une troisième phase par condensation du *triphénylcarbinol* et du *triphénylméthane*, on obtiendrait le *benzhydryltétraphénylméthane* :



Tchitchibabine admet également la possibilité d'un second processus de formation : condensation entre deux molécules de *triphénylcarbinol,* puis seulement alors réduction :



Enfin, Tchitchibabine (108) admet une troisième possibilité de formation : l'*acide chlorhydrique* agissant sur l'*hexaphényléthane* donnerait dans une première phase du *triphénylméthane* et du *chlorure de triphénylméthane.* Dans une deuxième phase, il y aurait condensation en *benzhydryltétraphénylméthane* avec régénération d'*acide chlorhydrique :*

$$(C^6H^5)^3C\text{-}C(C^6H^5)^3 + HCl = (C^6H^5)^3CH + (C^6H^5)^3C\,Cl$$

$$(C^6H^5)^3CH + (C^6H^5)^3C\,Cl = HCl + (C^6H^5)^2CH\text{-}C^6H^4\text{-}C(C^6H^5)^3$$

Tchitchibabine appuya son raisonnement par l'étude des propriétés chimiques du carbure ; plus tard, il réalisa en outre sa synthèse (113). Le carbure est soluble dans le *sulfure de carbone.* Sous l'action des rayons solaires, il réagit sur le *brome,* molécule à molécule, avec formation d'*acide bromhydrique* et d'un dérivé monobromé, dont les propriétés sont analogues à celles du *bromure de triphénylméthane.* On pouvait donc admettre pour ce bromure la formule développée $(C^6H^5)^3C\text{-}(C^6H^4)\text{-}C\,Br(C^6H^5)^2$.

Dès température ordinaire, ce bromure est hydrolisé par l'alcool ou l'eau acétique selon la réaction :

$$(C^6H^5)^3C\text{-}C^6H^4\text{-}C\,Br(C^6H^5)^2 + H^2O =$$
$$(C^6H^5)^3C\text{-}C^6H^4\text{-}C(OH)\,(C^6H^5)^2 + H\,Br$$

Le bromure est également soluble dans la *pyridine,* et hydrolisable selon la réaction :

$$(C^6H^5)^3C\text{-}C^6H^4\text{-}C\,Br(C^6H^5)^2 + C^6H^5N + H^2O =$$
$$(C^6H^5)^3C\text{-}C^6H^4\text{-}C(OH)\,(C^6H^5)^2 + C^6H^5\text{-}N\,H\text{-}Br$$

Ces réactions prouvaient que le carbure considéré n'était pas de l'*hexaphényléthane*, car il contenait un atome d'*hydrogène* analogue à celui du *triphénylméthane*.

Hantzsch (51) pensait également que le carbure que Gomberg considère comme du *triphénylméthyle* est de l'*hexaphényléthane*. Mais il admit que la molécule peut se scinder sous l'action de certains réactifs — *halogènes* ou *oxygène* par exemple — les radicaux formés pouvant agir soit sous la forme ionisée prévue par Bayer, soit sous une forme quinoïde.

Hantzsch partait de l'analogie existant entre le carbure de Gomberg, assimilé à l'*hexaphényléthane*, et le *cacodyle* $(CH^3)^2As\text{-}As(CH^3)^2$ ou la *tétraphénylhydrazine* $(C^6H^5)^2N\text{-}N(C^6H^5)^2$, composés susceptibles de simuler des radicaux faiblement électropositifs et de s'unir à l'*oxygène* et aux *halogènes*.

Cette analogie est particulièrement frappante avec l'*hexanitroéthane*. Si l'on fait agir de l'*iode* sur le *trinitrométhylure d'argent*, on devrait obtenir l'*hexanitroéthane* (Réaction I). On obtient en réalité de l'*iodopicrine* (Réaction II).

$$\text{I} \qquad 2(CNO^2)^3Ag + I^2 = 2\,AgI + (NO^2)^3C\text{-}C(NO^2)^3$$

$$\text{II} \qquad AgC(NO^2)^3 + I^2 = AgI + IC(NO^2)^3$$

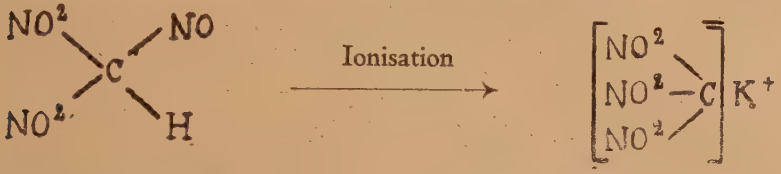
Cette réaction s'explique par le fait que l'*hexanitroéthane* n'est pas isolable par suite de la difficulté des radicaux $(NO^2)^3C$ à se souder entre eux. L'*hexanitroéthane*, au contraire du *tétranitroéthane* est donc très instable : de la très grande stabilité du *tétraphénylméthane* ne découle donc pas nécessairement celle de l'*hexaphényléthane*. Cette analogie entre l'*hexaphényléthane* et l'*hexanitroéthane* se retrouve plus forte encore entre les radicaux $C(C^6H^5)^3$ et $C(NO^2)^3$ auxquels ils donnent naissance par suite de leur instabilité, entre leurs dérivés respectifs $RC(C^6H^5)^3$ et $RC(NO^2)^3$ et entre leurs ions.

L'ion $C(NO^2)^{3-}$ est fortement négatif et donne en s'unissant à l'*hydrogène* un acide $H[C(NO^2)^3]$. L'ion $C(C^6H^5)^{3+}$ est faiblement positif. En s'unissant à un oxhydrile, il donne une base faible $OH[C(C^6H^5)^3]$.

Le *nitrométhane* est un pseudo-acide incolore; dans l'eau, il s'ionise partiellement en ions jaunes. Pour les mêmes raisons, ses sels — sel de *mercure* par exemple — sont colorés.

Le *triphénylcarbinol* est une base faible, l'ion $C(C^6H^5)^3$ étant plus faiblement positif que l'ion $C(NO^2)^3$ est négatif. Cette base est peu dissociée, et par suite non colorée. Mais en s'unissant au *chlore*, elle forme un sel dissociable sous certaines conditions, comparable au sel de *mercure du trinitrométhane*, et coloré.

Hantzsch pense en outre que dans les deux cas, l'ionisation s'accompagne d'une isomérisation. On peut supposer qu'il se forme un ion complexe, naturellement coloré, comme les ions complexes du *cobalt* :



pseudo-acide incolore — ion complexe coloré

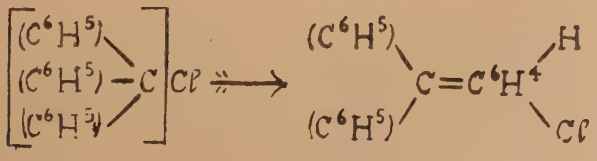
I — II

pseudo sel incolore — ion complexe coloré

I — II

Mais Hantzsch croit plutôt que dans la molécule dissociée, comme c'est le cas pour les radicaux alcoyles des esters, l'ion métal ou l'ion halogène reste lié à un élément du complexe. On passe alors de la forme II à la forme III.

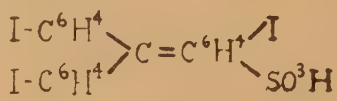
II — III



II — III

HANTZSCH, par analogie avec l'*hexanitroéthane*, arrivait à cette conclusion que l'*hexaphényléthane* instable simule les propriétés d'un corps non saturé, et peut être assimilé au carbure découvert par GOMBERG, l'apparition sous certaines conditions de la coloration jaune étant due à la forme quinoïde que peut prendre le radical *triphénylméthyle*.

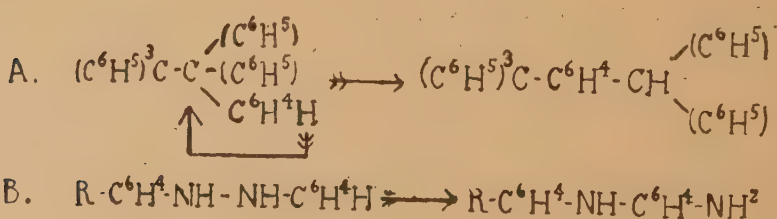
A la remarque de BAYER et VILLIGER (Voir page 69) que le *sulfate de triiodotriphénylméthane*



ne libère pas d'*iode* quand on le traite par un sel d'*argent* soluble, HANTZSCH répondait que si le *nitrate d'argent* peut libérer de l'*iode de l'iodure de méthyle*, cette propriété va en diminuant quand on passe aux homologues supérieurs de l'*iodure de méthyle* ; que si l'*iodure de trinitrométhane* réagit avec le *nitrite d'argent*, il est stable par contre vis-à-vis du *nitrate d'argent* ; dès lors rien d'étonnant que le *sulfate de triiodotriphénylméthane* ne réagisse pas non plus sur les sels d'*argent*.

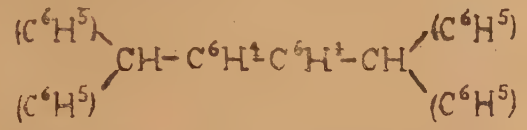
*
* *

JACOBSON (61), reprenant les idées de TCHITCHIBABINE sur la constitution du carbure de GOMBERG et de celui découvert par ULLMANN et BORSUM, montra qu'elles n'expliquaient pas comment sous l'action de l'*acide chlorhydrique*, on passe facilement d'un carbure à l'autre. Cette transposition moléculaire A devait être rapprochée de la transposition semidinique B des corps hydroazoïques :

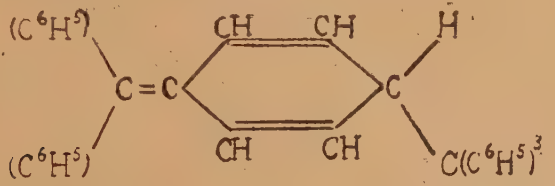


Mais à la suite de ses travaux sur les azoïques, JACOBSON n'admet pas cette transposition A comme probable. Si l'*hexaphényléthane* subissait sous l'action de l'*acide chlorhydrique* une transposition molé-

culaire, aucun noyau *phényle* n'étant parasubstitué, il devrait se former plutôt un dérivé du *diphényle* :



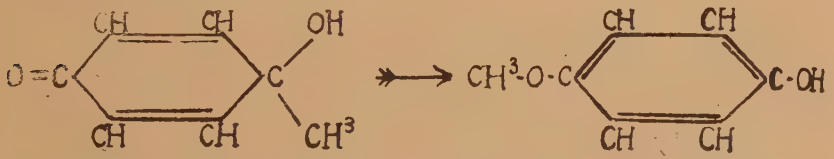
Jacobson propose alors une nouvelle formule pour le carbure de Gomberg. Heintschel avait supposé l'union de deux radicaux quinoïdes, Jacobson, lui, admet l'union d'un radical quinoïde et d'un radical non quinoïde, ce qui donne la constitution :



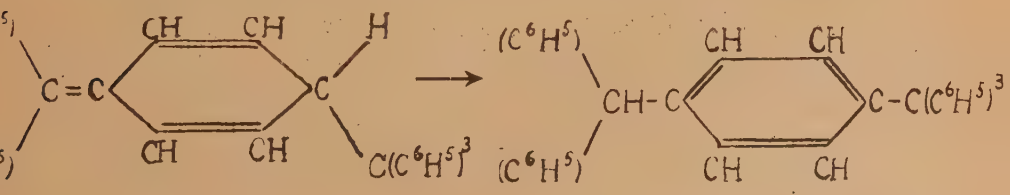
Le carbure de Gomberg pouvait par suite être nommé : *1-diphénylméthyle-4-triphénylméthyle-cyclohéxadiène-2-5.*

Cette formule expliquerait les propriétés chimiques du carbure de Gomberg, et la facilité de transposition de ce carbure en *benzhydryltétraphénylméthane,* car à la suite des études faites par Auwers (4), Bamberger et Zincke sur les *quinols,* on peut prévoir qu'un corps qui aurait la constitution proposée par Jacobson posséderait d'intéressantes possibilités d'isomérisation.

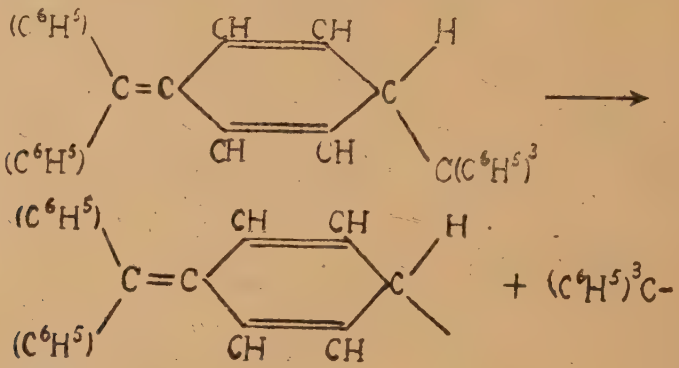
Bamberger en effet avait constaté que les *quinols* prenaient facilement une forme aromatique par suite de la migration du groupe *méthyle* (ou du groupe *oxhydrile*).



Dans le cas du carbure de Gomberg, l'*hydrogène* se déplacerait sous l'action de l'*acide chlorhydrique* selon le schéma :



Dans d'autres conditions, action de l'*oxygène* ou des *halogènes*, la molécule serait scindée en deux radicaux *triphénylméthyle* libres — l'un aromatique et l'autre quinoïde qui subit lui-même une transposition en forme aromatique — selon le schéma :



Ainsi s'expliquerait la fixation des *halogènes* ou de *l'oxygène*.

Gomberg et Cone (40) reconnurent eux-mêmes que la formule proposée par Jacobson faisait ressortir de façon satisfaisante les propriétés physiques et chimiques de leur carbure. Ils maintinrent néanmoins que la formule plus simple R^3C, en introduisant la notion de *carbone trivalent*, exprimait d'une façon plus saisissante la réactivité du carbure. L'analogie admise par Jacobson entre le carbure de Gomberg et les *quinols* de Bamberger n'avait d'ailleurs que la valeur d'une hypothèse.

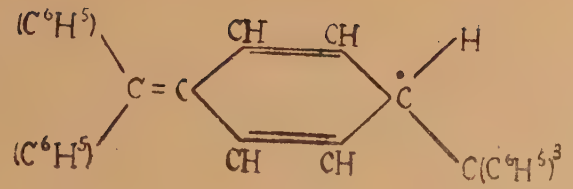
*
* *

C'est en étudiant les dérivés *parahalogénés* du *chlorure de triphénylméthane* que Gomberg et Cone furent amener à admettre l'hypothèse qu'ils avaient si longtemps combattue : l'existence d'un noyau quinoïde dans la formule de constitution du *triphénylméthyle*.

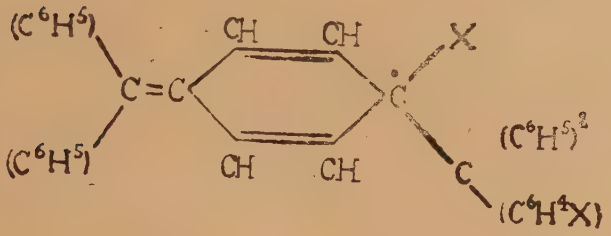
Si sur du *chlorure de triphénylméthane parachloré* (43) on fait agir de l'*argent* réduit, et qu'on admet pour le *triphénylméthyle* la formule I donnée par Jacobson, le dérivé obtenu aura la forme II ou III si l'on part du *chlorure de triphénylméthane mono-parachloré*, la forme IV ou V si l'on part du *chlorure de triphénylméthane di-parachloré*, la forme VI si l'on part de *chlorure de triphénylméthane tri-parachloré*.

Il est clair que ce n'est que dans la forme *para-trihalogénée* VI, que le cycle quinoïde — à supposer qu'il existe — contient nécessairement un atome d'*halogène* lié directement au carbone marqué du signe ●.

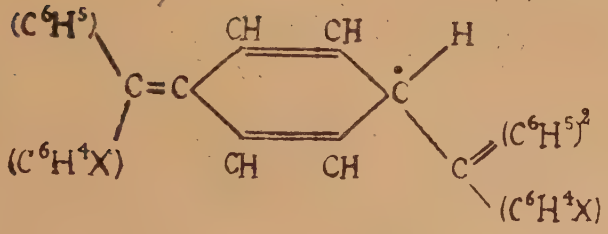
I



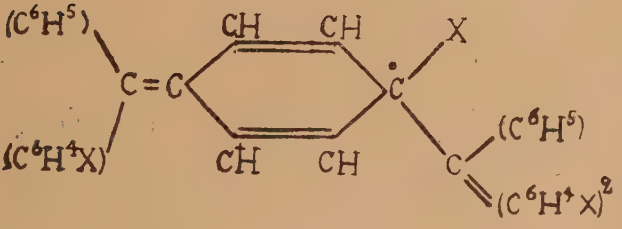
II



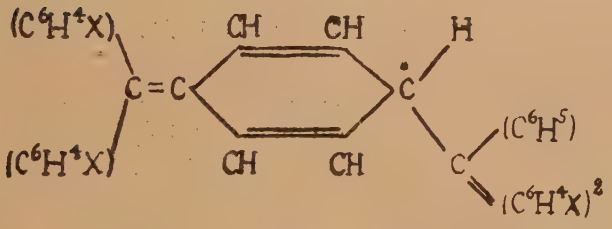
III



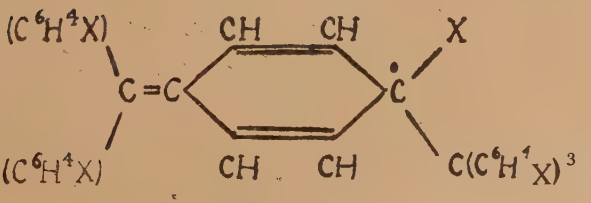
IV



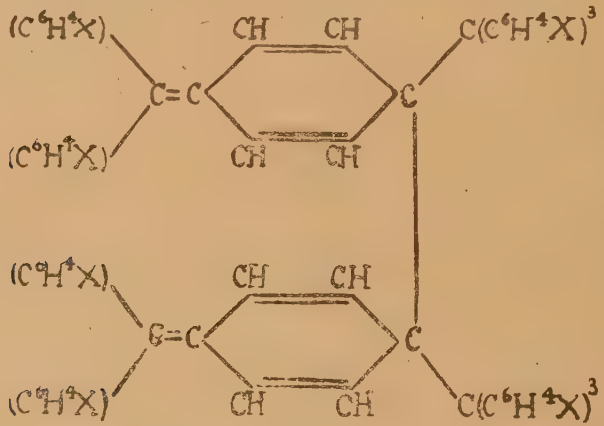
V



IV



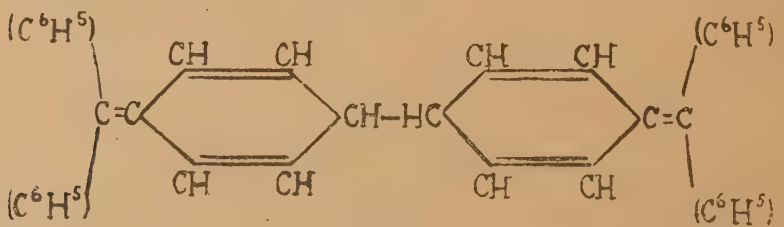
De par sa position dans la molécule, il s'en suit que cet atome d'*halogène* doit avoir une possibilité de réaction analogue à celle qu'il possède dans les dérivés chlorés de la série aliphatique. L'*argent* réduit, agissant sur les dérivés halogénés du *chlorure de triphénylméthane* commence donc par libérer le *chlore* substitué à l'*oxhydrile* du *triphénylcarbinol*, mais une action suffisamment prolongée permet ensuite la libération du *chlore* de l'anneau quinoïde, et il se forme dans ces conditions un composé du type VII, résultant de la condensation de quatre molécules de *chlorure de triphénylméthane* initial.



VII

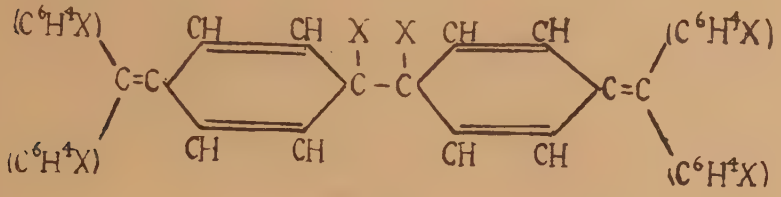
Ce composé a un poids moléculaire inférieur au poids de quatre molécules de *chlorure de triphénylméthane* substitué d'où l'on est parti. Au cours de la condensation il y a donc eu départ de quatre atomes de *chlore* liés au carbone central du *triphénylcarbinol* et de deux atomes de *chlore* liés aux noyaux quinoïdes. En d'autres termes, une molécule de *trichloro-chlorure de triphénylméthane* libère au cours de la condensation 1,5 atomes de *chlore* au maximum.

Si au lieu d'admettre pour le *triphénylméthyle* la formule adoptée par Jacobson, on attribue au carbure la formule VIII de Heintschel,



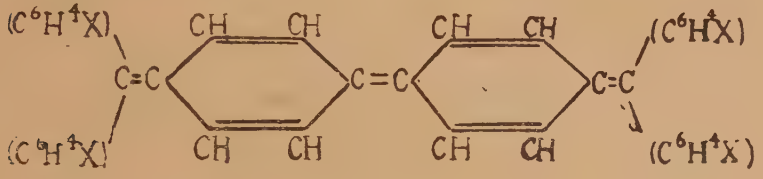
VIII

le dérivé obtenu par action de l'*argent* réduit sur le *trichloro-chlorure de triphénylméthane* aura la forme IX.



IX

Par suite, l'action prolongée de l'*argent* réduit devait aboutir à un dérivé de la forme X.



X

Un dérivé du type X résulte de la condensation de deux molécules seulement de *chlorure de triphénylméthane* initial, chaque molécule ayant perdu outre l'atome de *chlore* carbinol, un atome entier de *chlore* quinoïde. Une molécule de *trichloro-chlorure de triphénylméthane* perd dans ces conditions au maximum deux atomes d'*halogène*. Le passage de la forme IX à la forme X provoque un abaissement de la valeur du poids moléculaire.

Mais dans tous les cas, qu'on admette pour le *triphénylméthyle* la formule proposée par Jacobson ou celle proposée par Heintschel, l'action prolongée de l'*argent* réduit sur le *trichloro-chlorure de triphénylméthane* doit se faire en deux phases, départ du *chlore* carbinol, puis départ du *chlore* du cycle quinoïde.

Pour vérifier expérimentalement ce que la théorie leur laissait prévoir, Gomberg et Cone partirent d'un dérivé halogéné mixte, c'est-à-dire du *tribromo* ou du *triiodo-chlorure de triphénylméthane*. Dans ces conditions, il se forme deux sels d'*argent* et il est possible de doser séparément l'halogène provenant de la substitution à l'oxhydrile, et l'halogène d'origine quinoïde.

En pratique, l'action limitée de l'*argent* réduit sur le *triiodo-chlorure de triphénylméthane*, aboutit à la formation d'un dérivé analogue au

triphénylméthyle, quand on opère en l'absence d'air, et à un dérivé analogue au *peroxyde* quand on opère en présence d'air.

Si l'action de l'*argent* réduit est prolongée, l'halogène d'origine quinoïde est également libéré, avec une rapidité qui varie selon qu'on s'adresse aux dérivés mono, di ou trisubstitués. Elle va en augmentant du dérivé mono au dérivé trisubstitué. Mais la quantité d'halogène totale libérée est intermédiaire entre celle prévue par la théorie, selon qu'on admet pour le *triphénylméthyle* la formule de Jacobson ou celle de Heintschel.

Quant au produit formé après action suffisamment prolongée de l'*argent* réduit pour que la totalité du *chlore* libérable le soit, il est coloré. Cette coloration disparaît à l'air, sans qu'il y ait fixation d'*oxygène,* ce qui est compatible avec une constitution du type VII. Le produit formé est amorphe, vitreux, jaune clair, soluble dans le *benzène* et l'*éther*. Le produit obtenu à partir de *O. P'. P"-trichlorochlorure de triphénylméthane* a un poids moléculaire de 1200 (calculé 1320) et celui obtenu à partir du *tribromo-chlorure de triphénylméthane* un poids moléculaire de 1602 (calculé 1740). Ce poids moléculaire est donc bien un peu inférieur au quadruple du poids moléculaire du dérivé trihalogéné initial, ce qui est en faveur de la formule de Jacobson pour le *triphénylméthyle.*

En conclusion, Gomberg admettait que les dérivés substitués du *triphénylméthyle* ne pouvaient être représentés par la formule simple $(C^6H^4X)^3C$ dans laquelle il y a identité des trois noyaux *phényle,* l'étude des dérivés de substitution du *chlorure de triphénylméthane* ayant montré qu'après départ du *chlore* de substitution à *l'oxhydrile,* l'un des trois groupes *phényle* prend une forme différente des deux autres, forme quinoïde sans doute. La même remarque s'applique par suite au *triphénylméthyle* qui ne peut plus être représenté par la formule R^3C.

L'étude des *chlorures* de *bromotriphénylméthane* (44) et surtout celle des *sulfates de bromo-triphénylméthane* faites par Gomberg, fut une nouvelle preuve de l'existence d'un noyau quinoïde dans la formule de constitution du *triphénylméthane*. Ce *sulfate* était obtenu par action du *sulfate d'argent* sur le *para-tribromo-chlorure de triphénylméthane*. Si l'on admet pour le *paratribromo-chlorure de triphénylméthane* la formule benzénique, le sulfate obtenu par action du *sulfate d'argent* doit avoir la forme d'un sel (I) :

I $(C^6H^4\text{-}Br)^3C—SO^4—C(C^6H^4\text{-}Br)^3$

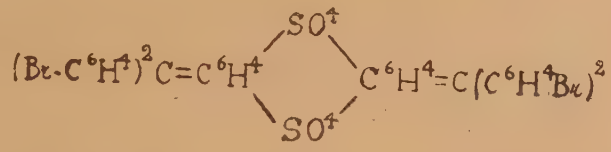
Si l'on admet pour le *paratribromo-chlorure de triphénylméthane* la formule quinoïde, le *sulfate* obtenu doit avoir la forme II :

II $(C^6H^4\text{-}Br)^2C = C^6H^4 - SO^4 - C^6H^4 = C(C^6H^4\text{-}Br)^2$

Br Br

Dans ce dernier cas, une action prolongée du *sulfate d'argent* doit permettre d'obtenir un composé du type III ou IV :

III $(C^6H^4\text{-}Br)^2C = C^6H^4 = SO^4$

IV 

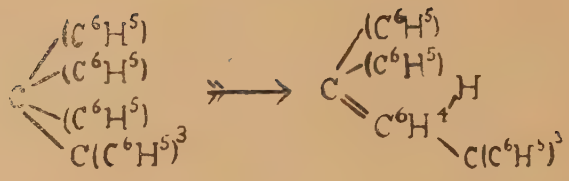
A l'hydrolyse, ces deux derniers composés donnent du *diparabromo-diphényl-paraquino-méthane.*

L'action prolongée du *sulfate d'argent* doit donc libérer un atome de *chlore* relié au carbone central, et un atome d'halogène d'origine quinoïde, par molécule de *trihalogéno-chlorure de triphénylméthane* initial.

L'expérience montre que la quantité d'halogène libérée dans la seconde phase de la réaction est un peu inférieure à un atome, ce qui peut s'expliquer par le fait que le *trihalogéno-sulfate de triphénylméthane* est peu soluble et réagit incomplètement. D'autre part, le composé obtenu a bien la constitution III ou IV, car l'hydrolyse le fait passer du rouge au jaune, ce changement de coloration étant accompagné de l'apparition d'une odeur de *quinone.*

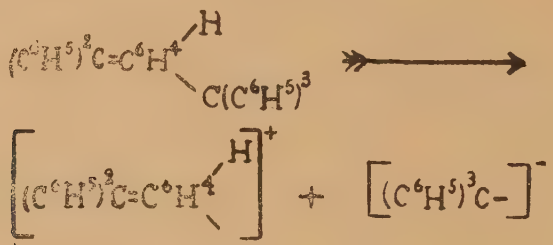
Devant ce résultat, Gomberg et ses élèves reconnurent que la coloration — dans certaines conditions — du *chlorure de triphénylméthane* et de ses dérivés, est due non seulement à une ionisation, mais à une tautomérisation en une forme quinoïde.

Dès lors, selon eux, si l'on admet que le *triphénylméthyle* incolore est de l'*hexaphényléthane* (I) — l'*hexaphényléthane* pouvant être considéré lui-même comme un dérivé du *triphénylméthane,* c'est-à-dire comme du *triphénylméthyle-triphénylméthane* — ce dernier peut se tautomériser en une forme quinoïde (II) qui n'est autre que la forme proposée par Jacobson.



I II

Sous cette forme, l'*hexaphényléthane* en solution peut donner naissance à deux ions, l'un benzénique (B), l'autre quinoïde (Q) :



Q B

cette ionisation se faisant même dans des solvants peu dissociants, tels que le *benzène*, l'*éther de pétrole*, etc... Si de l'*iode* agit sur cette solution, il se forme de l'*iodure* à forme benzénique et quinoïde, ce dernier se transformant spontanément en *iodure benzénique*. Si de l'*oxygène* agit sur le *triphénylméthyle*, il n'y a que l'anion qui prend part à la réaction, le peroxyde ayant la formule

$$(C^6H^5)^3C\text{-}O\text{-}O\text{-}C(C^6H^5)^3.$$

Mais la formation du peroxyde étant quantitative, on admet que le cathion quinoïde Q, se transforme en anion benzénique B, au cours de la réaction.

Les réactions du *triphénylméthyle* s'expliquent ainsi fort bien si l'on admet :

1° La tautomérisation de l'*hexaphényléthane* dissous en un composé quinoïde ayant la constitution proposée par Jacobson.

2° Dissociation partielle de ce composé dans tous les solvants considérés, en ions benzéniques et quinoïdes.

3° Transformation d'un des ions en l'autre, par tautomérisation.

Mais ces trois hypothèses restent valables, qu'on admette que le *triphénylméthyle* incolore est de l'*hexaphényléthane* ou qu'on suppose

qu'il s'agit d'un *radical libre* $(C^6H^5)^3C$. Cette dernière hypothèse est même la plus probable : le *chlorure de triphénylméthane* sous l'action d'un métal perd un atome de *chlore* et donne le *radical libre* $(C^6H^5)^3C$. Ce dernier, par suite d'empêchement stérique ne peut s'unir à lui-même et donner de l'*hexaphényléthane*. Mis en solution, le radical donne un ion benzénique qui se tautomérise partiellement en une forme quinoïde. L'empêchement stérique ne s'opposant plus à l'union des deux ions en présence, il y a formation d'un carbure ayant la constitution indiquée par Jacobson.

Gomberg en déduit que la constitution du carbure à l'état dissous est sans aucun doute celle proposée par Jacobson. Quant à celle du carbure à l'état solide, on pouvait choisir entre sa conception et celle de Tchitchibabine.

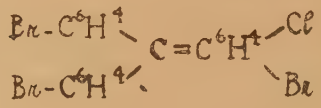
A la suite de cette démonstration, Kehrmann et Wentzel (64) abandonnent la formule qu'ils avaient proposée et admettent avec Gomberg la formule de Jacobson, tandis que Tchitchibabine (112) et Bayer soulevèrent encore plusieurs objections.

Bayer et Aikelin remarquent qu'en admettant avec Gomberg l'existence d'un noyau quinoïde dans la formule de constitution des dérivés colorés du *triphénylméthyle*, le *chlorure de triparabrome-triphénylméthane* et le *bromure de triparachlore-triphénylméthane* peuvent être représentés de la façon suivante :

Ces deux composés sont identiques quant à leur partie quinoïde, et l'halogène libéré à l'hydrolyse étant emprunté uniquement à l'halogène soudé au noyau quinoïde, Bayer et Aikelin déduisent que dans les deux cas devrait être mis en liberté un même mélange de *chlore* et de *brome*. Or l'expérience montre que le *bromure de triparachlore-triphénylméthane* ne libère que du *brome*, alors que le *chlorure de triparabrome-triphénylméthane* ne libère que du *chlore* (8).

Tchitchibabine (112) signale à son tour que le *sulfate d'argent* agissant sur le *chlorure de triparabrome-triphénylméthane* libère toujours le *chlore*, alors que le *brome* qui occuperait une position analogue dans la molécule ne réagirait que beaucoup plus difficilement. En outre,

si le *chlorure de triparabrome-triphénylméthane* a vraiment la constitution :



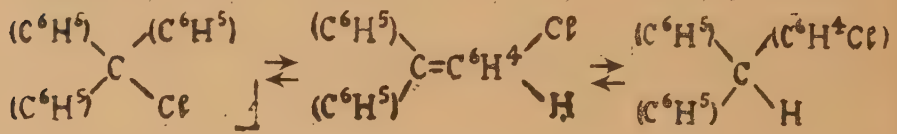
dans laquelle *brome* et *chlore* ont une position analogue, le retour à la forme aromatique par migration d'un atome d'*halogène* sur le carbone central, devrait donner naissance aux deux isomères :

I $(C^6H^4Br)^2C\ Cl(C^6H^4Br)$

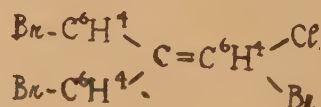
II $(C^6H^4Br)^2C\ Br(C^6H^4Cl)$

Or tel n'est pas le cas, car une hydrolyse du composé sous sa forme aromatique, libère du *chlore* et jamais du *brome*.

Répondant aux critiques de Tschitschibabine, Gomberg indique qu'il avait signalé le premier qu'une même forme benzénique était en équilibre avec deux formes quinoïdes et qu'inversement deux formes benzéniques pouvaient être en équilibre avec la même forme quinoïde (44).



Il en concluait que Tchitchibabine avait raison de penser que la forme quinoïde



pouvait être en équilibre avec deux formes tautomères benzéniques :

I $(C^6H^4Br)^2C\ Cl(C^6H^4Br)$ II $(C^6H^4Br)^2C\ Br(C^6H^4Cl)$

ce qui ne signifiait pas d'ailleurs que l'évaporation de la solution et le retour à la forme benzénique doivent nécessairement donner naissance à un mélange des deux formes tautomères. En effet, si l'on refroidit ou évapore une solution dans l'*anhydride sulfureux* de *triparabromochlorure de triphénylméthane* jusqu'à cristallisation commençante, il y

a destruction de l'équilibre établi entre les formes benzéniques et la forme quinoïde, et s'il dépose plutôt la forme benzénique I que la forme benzénique II, ceci tient à la solubilité relative des deux tautomères, et à la possibilité de transposition de ces formes à la température considérée.

Tchitchibabine, en effet, par évaporation d'une solution sulfitique, obtenait uniquement un dérivé de la forme I, mais Gomberg en évaporant une solution sulfitique de *chlorure de triphénylméthane triparabromé*, chauffée auparavant deux jours à 55° en tube scellé, obtint exclusivement un dérivé benzénique de la forme II (45).

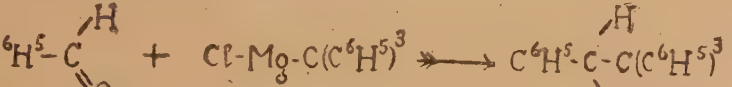
*
* *

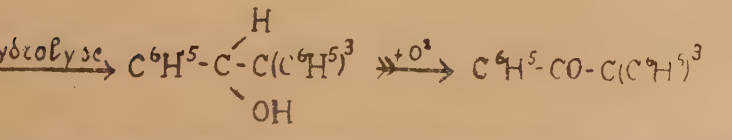
C'est à Schmidlin (91 et 96) que revient l'honneur d'avoir préparé le magnésien correspondant au *chlorure de triphénylméthane*, composé dont la découverte devait être aussi lourde de conséquences dans l'établissement de la formule de constitution du *triphénylméthyle* que l'avait été celle des dérivés parahalogénés du *chlorure de triphénylméthane*.

Le *chlorure de triphénylméthyle-magnésium* existe sous deux formes α et β ; ces deux formes se distinguent essentiellement par leur action sur la *benzaldéhyde* et l'*acide carbonique*.

La forme α réagissant sur la *benzaldéhyde* donne naissance à un composé fondant à 165°, le *parabenzoile-triphénylméthane* (10), isomère de la *benzopinacoline*. Traité par l'*acide carbonique*, l'α magnésien ne réagit pas.

La forme β traitée dans les mêmes conditions par la *benzaldéhyde* et un acide donne la β *benzopinacoline* :





Traité par de l'*acide carbonique*, le β magnésien donne de *l'acide triphénylacétique*.

On passe du magnésien α au magnésien β par ébullition de la solution éthérée. La transformation est irréversible.

L'*organomagnésien* β possède les propriétés générales des dérivés de GRIGNARD, et l'on peut affirmer qu'il doit avoir la constitution normale :

$$(C^6H^5)^3C\ Mg\ Cl$$

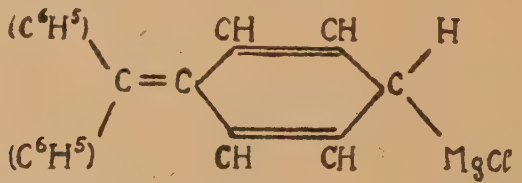
Quant à l'*organomagnésien* α, il doit être isomère de la forme β, puisque avec la *benzaldéhyde* il donne un isomère de la β *benzopinacoline*, le *parabenzoile-triphénylméthane* :

$$(C^6H^5)^2CH\text{-}C^6H^4\text{-}C\ O\text{-}C^6H^5$$

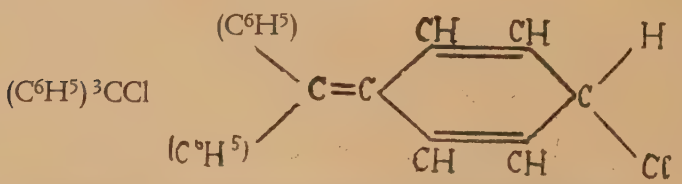
Il devrait donc répondre à la formule :

$$(C^6H^5)^2CH\text{-}C^6H^4\text{-}Mg\ Cl$$

Mais cette formue n'expliquant pas les propriétés de transposition du composé, SCHMIDLIN lui attribuait la constitution suivante plus probable, renfermant un noyau quinoïde :



Des deux formes α et β du magnésien on déduisait l'existence de deux *chlorures de triphénylméthane* :

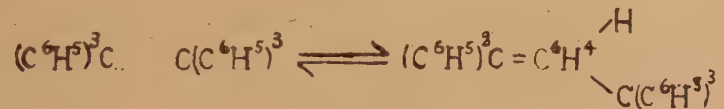


et partant de là, de deux sortes de *triphénylméthyle*.

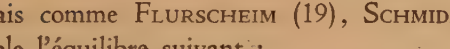
SCHMIDLIN reconnaissait néanmoins que si les organomagnésiens correspondants au *triphénylméthyle* pouvaient être différenciés par leur action sur la *benzaldéhyde*, il n'en était plus de même quand on les faisait réagir sur le *chlorure de triphénylméthane* : les deux magnésiens, dans ce cas, donnaient le même *triphénylméthyle* (93).

Il en conclut pourtant que si même les aldéhydes étaient le seul agent de différenciation, la réaction prouverait l'existence de deux iso-

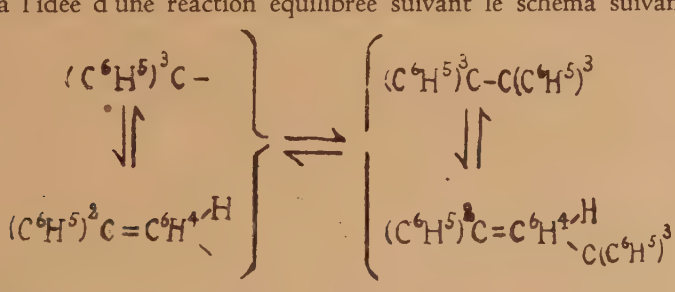
mères magnésiens (95 et 105), l'un aromatique, l'autre quinoïde. Il existe par suite deux formes de *triphénylméthyle*, transposables l'une dans l'autre, et coexistant non seulement en solution, mais également à l'état solide, dans un rapport qui dépend de la température et du solvant. En admettant la conception de Gomberg, l'équilibre entre les deux formes de *triphénylméthyle* peut être représenté par l'équation suivante :

I 

Mais comme Flurscheim (19), Schmidlin croit néanmoins plus probable l'équilibre suivant :

II 

Quelques années plus tard, en 1913, Gomberg (46) lui-même se rallia à l'idée d'une réaction équilibrée suivant le schéma suivant :



Il admettait ainsi pour le *radical* une constitution quinoïde non seulement à l'état ionique, mais encore à l'état libre.

Tchitchibabine (115) ne s'avoue encore complètement convaincu.

*
* *

L'hypothèse de l'existence d'une réaction équilibrée entre l'*hexaphényléthane* et le *triphénylméthyle* a été étudiée et confirmée par de nombreux chercheurs.

Schmidlin l'avait admise par suite de l'analogie qui existait entre la décomposition possible de l'*hexaphényléthane* et celle des dérivés nitrés étudiés par Piloty ; ces dérivés sont incolores à l'état dimoléculaire, et colorés à l'état monomoléculaire (97). De même, le *nitroso-*

butane étudié par BAMBERGER est incolore ; mis en solution, il devient bleu en quelques instants par transformation en un dérivé monomoléculaire.

La valeur trouvée pour le poids moléculaire du *triphénylméthyle* était un argument sérieux en faveur de cette conception, car si le chiffre moyen obtenu par GOMBERG à la suite de différents essais ne permettait pas, ainsi que le remarquait HEINTSCHEL, de considérer le *triphénylméthyle* comme existant à l'état exclusivement monomoléculaire, il était au contraire en parfait accord avec un équilibre *hexaphényléthane-triphénylméthyle*. WIELAND, pour cette raison, estimait préférable l'adoption de l'équilibre II, page 89, à l'équilibre I. En effet, dans des solvants à point d'ébullition peu élevé, le poids moléculaire du *triphénylméthyle* est très voisin de 488, ce qui proviendrait du fait qu'à cette température la dissociation est très faible. Déterminée grossièrement par oxydation du *triphénylméthyle* et pesée du peroxyde formé, cette dissociation est de l'ordre de 10 %, chiffre encore trop fort puisqu'au cours de l'oxydation l'équilibre est rompu dans le sens de la forme colorée active. Dans des solvants à point d'ébullition élevé, au contraire, tels que le *naphtalène*, la valeur du poids moléculaire trouvée pour le *triphénylméthyle* est beaucoup plus basse, et WIELAND attribue ce fait, non à une décomposition comme le pensait GOMBERG, mais à une dissociation plus marquée (119).

Mais l'argument le plus sérieux en faveur de la conception d'une dissociation *hexaphényléthane-triphénylméthyle* fut donnée par la découverte de carbures analogues qui peuvent dans certains cas être totalement dissociés à l'état monomoléculaire dès la température ordinaire.

L'alourdissement de la molécule de *triphénylméthyle* réalisé par SCHLENK en substituant aux groupes *phényle* des groupes *biphényle* eut en effet pour conséquence une dissociation profonde du composé dimoléculaire à l'état de *radical* : ainsi le *tribiphénylméthyle* est totalement dissocié à froid. Comme le remarquait SCHMIDLIN (101), la découverte de tels composés augmentait les chances d'existence, de l'équilibre qu'il avait proposé quelques années plus tôt.

Tout récemment enfin, WITTIG, étudiant l'influence de la substitution du groupe *vinyle* au groupe *phényle*, prépara une nouvelle série d'analogues du *triphénylméthyle*, totalement dissociés dès température ordinaire.

CONCLUSION

De l'étude que nous avons faite sur les radicaux libres, le *triphénylméthyle,* ses *homologues* et ses *analogues,* nous pouvons déduire les conclusions qui suivent.

I. — Au point de vue physique, le *triphénylméthyle* est caractérisé par les propriétés suivantes :

1° A l'état solide et fraîchement préparé, il est incolore ; en solution, il est fortement coloré en jaune.

2° Son poids moléculaire est intermédiaire entre celui qui correspondrait au radical libre $(C^6H^5)^3C$ et celui du carbure $[(C^6H^5)^3C]^2$.

Les homologues et les analogues du *triphénylméthyle,* tant à l'état solide que dissous, sont toujours intensément colorés. Quant à la valeur de leur poids moléculaire, elle est, suivant les cas, égale à celle du poids moléculaire du radical libre R^3C correspondant, ou intermédiaire entre cette valeur et celle du poids moléculaire du carbure $(R^3C)^2$.

II. — Au point de vue chimique, le *triphénylméthyle* est extrêmement actif. Il se combine dès température ordinaire aux *halogènes* en donnant quantitativement le dérivé $(C^6H^5)^3C\,X$. Il fixe directement l'*oxygène* en donnant un peroxyde. Cette oxydation est accompagnée d'une décoloration de la solution jaune de *triphénylméthyle,* mais la coloration réapparaît si on la place dans une atmosphère inerte. Décoloration et recoloration peuvent être répétées plusieurs fois de suite. On interprète ce phénomène en admettant la coexistence dans les solutions de *triphénylméthyle,* de deux types de carbure, l'un jaune, très facilement oxydable, l'autre incolore, moins actif, mais s'isomérisant en la forme jaune.

Les homologues et les analogues du *triphénylméthyle,* de même que les biradicaux et les radicaux ayant une double liaison dans les groupes de substitution, se conduisent, au point de vue chimique, de la même façon que le *triphénylméthyle. L'α-naphtyl-αα-dinaphtylène-méthyle* n'absorbe pourtant pas l'*oxygène,* et les carbures dont la valeur du

poids moléculaire correspond à celle calculée pour le radical libre, donnent des solutions qui, lorsqu'on les oxyde, se décolorent d'emblée de façon définitive.

*
* *

L'attribution d'une formule de constitution au *triphénylméthyle* a soulevé deux problèmes importants :

1° Faut-il considérer le carbure de Gomberg comme un radical libre, ou comme un carbure saturé instable ?

2° Faut-il représenter le carbure de Gomberg par une formule de constitution unique, ainsi que le faisaient Bayer et Villiger, ou faut-il attribuer aux formes incolores et colorées, deux constitutions différentes ?

1° Gomberg considérait primitivement le *triphénylméthyle* comme un radical libre $(C^6H^5)^3C$.

2° Pour Tchitchibabine, au contraire, le carbure découvert par Gomberg était de l'*hexaphényléthane* instable, simulant un composé non saturé ; quant à l'*hexaphényléthane* découvert par Schmidlin, Hanriot et Saint-Pierre, Tchitchibabine le considérait comme du *benzhydryltétraphénylméthane*.

3° Bayer et Villiger considèrent au contraire le *triphénylméthyle* comme un radical libre, de formule unique $(C^6H^5)^3C$, l'existence d'une forme colorée s'expliquant par l'ionisation possible du composé.

4° Schmidlin admit pour le carbure de Gomberg l'existence d'une réaction équilibrée entre une forme dimoléculaire et une forme monomoléculaire, conformément à l'équation :

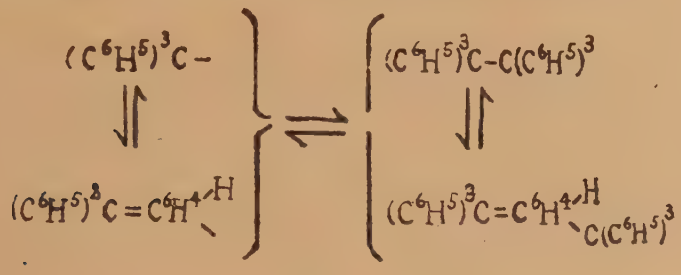
HÉXAPHÉNYLÉTHANE $\rightleftarrows$ TRIPHÉNYMÉTHYLE

Pour Schmidlin, le *triphénylméthyle* incolore serait moins soluble que le *triphénylméthyle* jaune (Voir page 21). Mais dans les essais qu'il fait pour en donner la preuve, il n'indique pas si le lavage à l'*éther* d'un cristal de *triphénylméthyle* jaune, et le retour à la forme incolore, s'accompagnent d'un changement réel de poids du cristal.

5° Gomberg se rallia à la conception de Schmidlin, d'une réaction équilibrée. Mais à la suite de l'étude des organomagnésiens du *triphénylméthyle* et des dérivés para-halogénés du *chlorure de triphénylméthane*, il admit l'existence de deux constitutions possibles pour son carbure, susceptible d'exister à l'état di- ou monomoléculaire.

A l'état dimoléculaire, le carbure peut avoir la constitution benzénique de l'*hexaphényléthane* ou la forme monoquinoïde proposée par JACOBSON ; à l'état monomoléculaire, la forme benzénique $(C^6H^5)^3C$, ou la constitution quinoïde résultant de la formule de JACOBSON par dissociation.

L'équilibre peut par suite être représenté par les équations :



L'existence d'un noyau quinoïde dans la formule de constitution du *triphénylméthyle* est généralement admise aujourd'hui, à la suite des preuves apportées par GOMBERG.

L'hésitation n'est plus permise qu'entre la formule monoquinoïde de JACOBSON, et la formule biquinoïde de HEINTSCHEL, le choix entre les deux formules ne reposant presque exclusivement que sur la valeur du poids moléculaire du composé obtenu, en faisant agir de l'*argent* réduit sur un dérivé parahalogéné du *chlorure de triphénylméthane*. Mais on peut se demander, en admettant l'équilibre proposé par GOMBERG, si l'oxydation du *triphénylméthyle* se fait bien selon un processus aussi simple que celui indiqué page 27, car il semble que l'*oxygène* de l'air oxyde d'abord le *triphénylméthyle* monomoléculaire coloré ; le *triphénylméthyle* incolore benzénique s'isomérise peu à peu en *triphénylméthyle* coloré, en même temps que la dissociation du composé dimoléculaire devient plus complète.

La pesée du peroxyde formé permettrait dès lors, non plus la détermination du *triphénylméthyle* coloré et incolore d'une solution, mais la détermination du *triphénylméthyle monomoléculaire* coloré d'une part, et la somme *triphénylméthyle* incolore *triphénylméthyle* dimoléculaire, d'autre part.

Enfin, si on admet avec GOMBERG la nécessité de l'existence d'un noyau quinoïde pour justifier la coloration du *triphénylméthyle*, que devient dès lors l'argument de cet auteur (voir page 67), suivant lequel les dérivés parasubstitués du *triphénylméthyle* sont colorés, bien que ne pouvant avoir une constitution quinoïde ?

La question de la constitution du *triphénylméthyle* n'est donc pas encore complètement résolue, les uns comme ANDERSON (2) déduisent d'études spectrographiques l'existence d'un noyau quinoïde, d'autres comme HANTSCH (53 à 57) et BURRAWOY attribuent la coloration du *triphénylméthyle* et de ses dérivés à la formation de sels vrais, ionisables, qui dans certains solvants, se transformeraient en pseudo-sels incolores parce que non ionisables.

L'existence d'un équilibre entre une forme *radical libre* et une forme dimoléculaire, parait par contre définitivement établie. Cette conception, en accord déjà avec les déterminations du poids moléculaire du *triphénylméthyle*, se trouve en effet confirmée par l'étude des *homologues* et des *analogues* du *triphénylméthyle*.

Le remplacement du groupe *phényle* par des groupes plus lourds a pour conséquence d'augmenter la dissociation, au point que le *tribiphénylméthyle* est totalement dissocié à l'état de *radical libre*, dès température ordinaire, ainsi que le montre l'étude du poids moléculaire, et la décoloration de la solution — d'emblée définitive — par l'oxydation. Mais si le *triphénylméthyle-fluoryle* est totalement dissocié dès température ordinaire, si le *phényl-fluoryle* est dissociable à chaud, le *parabiphényl-fluoryle* n'existe qu'à l'état dimoléculaire, si bien que l'influence dissociante du groupe *biphényle* ne semble pas absolue.

Le groupe α *naphtyl* a une action dissociante : le *phényl-(diparabiphényl)-méthyle* subit une dissociation de l'ordre de 80 % alors que l' α *naphtyl-(diparabiphényl)-méthyle* est totalement dissocié. Le *tri* β *naphtyl-méthyle* par contre, est en équilibre avec une forme dimoléculaire, ce qui tendrait à montrer la différence d'influence de la substitution en α ou en β.

Le groupe *vinyle* augmente la dissociation, au point que le *tri-(β-β diphényl-vinyl)-méthyle* est totalement dissocié à froid.

Quant aux biradicaux, ils sont en équilibre avec des composés dimoléculaires. Mais des faits qui résultent de leur étude, il est impossible de déduire l'influence sur la dissociation, de la nature des groupes de substitution et de l'éloignement plus ou moins grand des deux carbones trivalents.

Il est à remarquer en outre que l'existence d'une forme incolore pour les *homologues* et les *analogues* du *triphénylméthyle* n'a jamais été signalée. Reste-t-elle à découvrir ou n'existe-t-elle pas ? Les perfectionnements sans cesse croissants de la technique chimique permettront probablement dans un proche avenir de résoudre la question.

BIBLIOGRAPHIE

REVUES ET OUVRAGES CITÉS AU COURS DE CETTE ÉTUDE

Annalen der Chemie und Pharmacie.

Beilsteins. — *Handbuch der Organischen Chemie.* Quatrième édition et suppléments.

Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.

Bulletin de la Société Chimique de France (Mémoires et documentation).

Chemical Abstracts.

Comptes rendus de l'Académie des Sciences.

Grignard. — *Traité de Chimie organique.* Masson, éd., Paris.

Journal of the American Chemical Society.

Journal für Praktische Chemie.

Liebigs. — *Annalen der Chemie.*

Moureu Ch. — *Notions fondamentales de Chimie organique.* Masson, édit., Paris.

Tchitchibabine. — *Traité de Chimie organique.* Masson, édit., Paris.

Wurtz. — *Dictionnaire de Chimie.* 2e Supplément. Masson, édit.,, Paris.

RÉFÉRENCES CLASSÉES PAR ORDRE ALPHABÉTIQUE DES NOMS D'AUTEURS

(1) Acree. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1904, I, 625. *Ueber α naphtyl-magnesiumbromid.*

(2) Anderson. — Bulletin de la Société chimique de France. Année 1936, *Documentation,* p. 81.

(3) A. Arbusow et B. Arbusow. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1929, II, 1871. *Ueber eine neue Méthode zur Darstellung freier Radikale der Triaryl-méthyl-Reihe.*

(4) Auwers. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1907, II, 2159. *Umlagerung von Chinonphenylhydrazonen in Oxyozaverbindungen.*

(5) Bachmann et Wiselogle. — Chemical Abstracts. Année 1936, p. 8151.

(6) Bayer et Villiger. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1902, I, 1189. *Dibenzalaceton und Triphenylmethan.*

(7) Bayer. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1905, I, 569. *Dibenzalaceton und Triphenylmethan.*

(8) Bayer. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1907, III, 3083. *Dibenzalaceton und Triphenylmethan.*

(9) Bayer. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1909, II, 2624. *Dibenzalaceton und Triphenylmethan.*

(10) Bourcet. — Bulletin de la Société Chimique de France. *Mémoires.* Année 1896 (3), 15, 945. *Sur le parabenzoiltoluène.*

(11) Bunsen. — Annalen der Chemie und Pharmacie. Année 1841, 37, I. *Untersuchungen über die Kakodylreihe.*

(12) Bunsen. — Annalen der Chemie und Pharmacie. Année 1842, 42, 14. *Untersuchungen über die Kakodylreihe.*

(13) Bunsen. — Annalen der Chemie und Pharmacie. Année 1843, 46, I. *Untersuchungen über die Kakodylreihe.*

(14) Cone et Robinson. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1907, II, 2160. *Uber Chlorierung mit Hilfe von Phosphorpentachlorid.*

(15) Darmois. — Bulletin de la Société Chimique de France. Année 1936. *Mémoires,* p. 2053. *Les radicaux libres.*

(16) Dull et Simons. — Bulletin de la Société Chimique de France. Année 1933. *Documentation,* p. 2.

(17) Dumas et Liebig. — Comptes Rendus de l'Académie des Sciences. Année 1837, 5, 567. *Note sur l'état actuel de la Chimie Organique.*

(18) Fischer. — Annalen der Chemie und Pharmacie. Année 1878, 194, 272. *Uber Triphenylmethan und Rosanilin.*

(19) Flurscheim. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1908, II, 2746. *uber farbloses und farbiges Triphenylmethyl.*

(20) Frankland et Kolbe. — Annalen der Chemie und Pharmacie. Année 1848, 65, 269. *Uber die Zersetzungsproducte des Cyanäthyls durch Einwirkung von Kalium.*

(21) Frankland. — Annalen der Chemie und Pharmacie. Année 1849, 71, 171. *Uber Isolirung der Organischen Körper.*

(22) Frankland. — Annalen der Chemie und Pharmacie. 1849, 71, 213. *Notiz über eine neue Reihe organischen Körper.*

(23) Frankland. — Annalen der Chemie und Pharmacie. Année 1851, 77, 221. *Untersuchungen über die organischen Radikale.*

(24) Freund. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1906, II, 2237. *Ein neues Verfahren zur Herstellung. von Tetraphenylmethan.*

(25) Goldschmidt et Euler. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1922, I, 616. *Uber Diaryl-Acyl-Hydrazyle.*

(26) Goldschmidt et Wurzschmidt. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1922, II, 3216. *Radikale bei chemischen Reaktionen.*

(27) Goldschmidt. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1928, I, 829. *Eine neue Klasse von Verbindungen mit dreiwertigen Kohlenstoff.*

(28) Gomberg. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1897, II, p. 2043. *Tetraphenylmethan.*

(29) Gomberg. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1900, III, 3150. *Triphenylmethyl, ein Fall von Dreiwertigen Kohlenstoff.*

(30) Gomberg. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1901, II, 2727. *Uber Triphenylmethyl.*

(31) Gomberg. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1902, II, 1822. *Uber Triphenylmethyl.*

(32) Gomberg. — Berichte der deutschen chemischen Geselleschaft. Année 1902, II, 2397. *Uber Triphenylmethyl.*

(33) Gomberg. — Berichte der deutschen chemischen Geselleschaft. Année 1902, IV, 3914. *Uber Triphenylmethyl. Condensation zum hexaphenyläthan.*

(34) Gomberg. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1903, I, 376. *Uber Triphenylmethyl.*

(35) Gomberg. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1903, IV, 3927. *Uber die Existenzfähigkeit einer Klasse von Körpern, die dem Triphenylmethyl analog sind.*

(36) Gomberg. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1904, II, 1626. *Uber Triphenylmethyl.*

(37) Gomberg et Cone. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1904, II, 2033. *Uber Triphenylmethyl.*

(38) Gomberg et Cone. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1904, III, 3539. *Uber Triphenylmethyl.*

(39) Gomberg et Cone. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1905, II, 1333. *Uber Triphenylmethyl.*

(40) Gomberg et Cone. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1905, III, 2447. *Uber Triphenylmethyl.*

(41) Gomberg et Cone. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1906, II, 1461. *Uber Triphenylmethyl.*

(42) Gomberg et Cone. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1906, III, 2957. *Uber Triphenylmethyl.*

(43) Gomberg et Cone. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1906, III, 3274. *Uber Triphenylmethyl.*

(44) Gomberg. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1907, II, 1847. *Uber Triphenylmethyl.*

(45) Gomberg. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1909, I, 406. *Uber Triphenylmethyl.*

(46) Gomberg. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1913, I, 225. *Uber Triphenylmethyl.*

(47) Gomberg et Schoepple. — Journal of the American chemical Society. Année 1917, II, 1665. *The molecular Weights of the Triarylmethyls.*

(48) Gomberg. — Journal of the American chemical Society. Année 1919, II, 1655. *A study of the properties of diphenyl- naphtylmethyl.*

(49) Grignard. — Bulletin de la Société Chimique de Paris. Mémoires (4), 1926, 39, 1284. *Les récentes acquisitions des Méthodes Organomagnésiennes.*

(50) Hanriot et Saint-Pierre. — Bulletin de la Société Chimique (3). Année 1889, 774. *Action du potassium sur le Triphénylméthane.*

(51) Hantzsch. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1906, III, 2478. *Trinitromethan und Triphenylmethan.*

(52) Hantzsch et Meyer. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1901, I, 336. *Uber die Bildung farbloser Jonen aus Triphenylmethylbromid.*

(53) Hantzsch. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1921, II, 2573. *Die Konstitution des Carboniumsalze.*

(54) Hantzsch et Burawoy. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1930, I, 1181. *Uber die angebliche Existenz farbloser Triphenylmethylsalze.*

(55) Hantzsch et Burawoy. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1931, II, 1622. *Uber die Konstitution der farblosen und farbigen Triaryl-methanderivate.*

(56) Hantzsch et Burawoy. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1933, I, 1435. *Zur Konstitution der Triarylmethyl-verbindungen.*

(57) Hantzsch et Burawoy. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1934, I, 793. *Zur Valenz Isomerie der Triaryl-methan-Derivate.*

(58) Heintschel. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1903, I, 320. *Uber eine Formel des Triphenylmethyls.*

(59) Heintschel. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1903, I, 579. *Berichtigung bezüglich der Formel des Triphenylmethyls.*

(60) Hofmann, Kirmreuther et Thal. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1910, I, 183. *Carbonium-perchlorate und das Lôsungs vermôgen der gechlorten Athane.*

(61) Jacobson. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1905, I, 196. *Zur Triphenylmethyl Frage.*

(62) KEHRMANN et WENZEL. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1901, III, 3815. *Uber die basischen Eigenschaften des Kohlenstoffs und die Konstitution des sogenannten Triphenylmethyls.*

(63) KEHRMANN. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1902, I, 622. Rectification.

(64) KEHRMANN et WENTZEL. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1907, II, 2755. *Tautomerie in der Triphenylmethanreihe.*

(65) KOLBE. — Annalen der Chemie und Pharmacie. Année 1849, 69, 259. *Untersuchungen über die Elektrolyse organischer Verbindungen.*

(66) LEO. — Chemical abstracts. Année 1937, 31, 7396. *Radical with several trivalent carbon atoms.*

(67) MEYER et WIELAND. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1911, II, 2557. *Uber das Absorptions spectrum des Triphenylmethyls und der Triphenylcarbinolsalze.*

(68) MULLER et SOK. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1937, II, 1990. *Synthesen von Biradikalen.*

(69) NEF. — Annalen der Chemie und Pharmacie. Année 1892, 270, 267. *Uber das zweiwertige Kohlenstoffe.*

(70) PANETH et HOFEDITZ. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1929, I, 1335. *Uber die Darstellung von freiem Methyl.*

(71) POLANYI et STYLE. — Bulletin de la Société de Chimie. *Chimie Physique,* 1933-34.

(72) PUMMERER et LUCHER. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1928, I, 1102. *Uber die Anlagerung von Triphenylmethyl an Radikale mit einwertigen Sauerstoff und an aromatische Peroxyde.*

(73) RICE et DOOLEY. — Bulletin de la Société Chimique de France. Année 1934, 63, *Décomposition thermique des substances organiques du point de vue des radicaux libres.*

(74) SCHLENK, HERZENSTEIN et WEICKEL. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1910, II, 1753. *Zur Kenntnis der Triarylmethyle.*

(75) SCHLENK et HERZENSTEIN. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1910, III, 3541. *Zur Kenntnis der Triarylmethyle.*

(76) SCHLENK, MAIR et BORNHARDT. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1911, I, 1169. *Zur Kenntnis des Triphenylmethyls und des Triphenylcarbinols.*

(77) SCHLENK et BORNHARDT. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1913, II, 1482. *Uber das α Naphtyl di-biphenyl-methyl.*

(78) SCHLENK et THAL. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1913, III, 2840. *Uber metallketyle, eine grosse Klasse von Verbindungen mit dreiwertigen Kohlenstoff.*

(79) SCHLENK. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1913, II, 1475. *Uber Tri-biphenyl-methyl.*

(80) SCHLENK et MARCUS. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1914, II, 1664. *Uber metalladditionen an freie organische Radikale.*

(81) SCHLENK et BRAUN. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1914, I, 661. *Zur Frage der Metaquinoïde.*

(82) SCHLENK et BRAUN. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1915, I, 716. *Uber einige Bi-triarylmethyle.*

(83) SCHLENK et OCHS. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1916, I, 608. *Zur Kenntnis des Triphenylmethyl-natriums.*

(84) SCHLENK et MEYER. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1919, I, 8. *Zur Kenntnis der P.-Chino-dimethane.*

(85) SCHLENK et MARK. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1922, I, 2285. *Uber das freie Pentaphenyl-äthyl.*

(86) SCHLENK et MARK. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1922, I, 2299. *Uber das Pentaphenyl-äthyls.*

(87) SCHLENK, WEIKEL et HERZENSTEIN. — Liebigs Annalen der Chemie. Année 1910, 372, I. *Uber Triphenylmethyl und Analoga des Triphenylmethyls in der Biphenylreihe.*

(88) Schlenk et Herzenstein. — Liebigs Annalen der Chemie. Année 1910, 372, 21. *Uber derivate des Biphenylen-biphenyl-carbinols.*

(89) Schlenk et Weikel. — Liebigs Annalen der Chemie. Année 1910, 372, 10, *Zur Kondensation von Triphenylmethyl zum Benzhydryltetraphenylmethan.*

(90) Schmidlin. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1906, I, 628. *Die Magnesiumverbindung des Triphenyl-Chlore-Methans.*

(91) Schmidlin. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1906, IV, 4183. *Das Triphenylmethyl und der Dreiwertige Kohlenstoff.*

(92) Schmidlin. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1906. IV, 4198. *Beiträge zur Hexaphenyläthan.*

(93) Schmidlin. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1907, II, 2316. *Zur Konstitution des Triphenylmethyls.*

(94) Schmidlin. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1908, I, 423. *Darstellung von Triphenylmethyl.*

(95) Schmidlin. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1908, I, 426. *Zur Frage nach der Strukturformel des Triphenylmethyls.*

(96) Schmidlin. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1908, I, 430. *Isomere organische Magnesium berbindungen.*

(97) Schmidlin. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1908, II, 2471. *Farbloses und farbiges Triphenylmethyl.*

(98) Schmidlin et Massini. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1909, II, 2377. *Untersuchungen in der Dinaphtyl-methan-Reihe.*

(99) Schmidlin. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1910, I, 1137. *Triphenylmethyl, Triphenylacetaldehyd und Triphenylacetanhydrid.*

(100) Schmidlin, Wohl et Thommen. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1910, II, 1298. *Einwirkung von Triphenylmethyl auf Chinone.*

(101) Schmidlin et Garcia-Banus. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1912, I, 1344. *Selbsreduktion des Triphenylmethyls durch Lichtwirkung.*

(102) Schmidlin. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1912, III, 3171. *Uber Tri-biphenyl-methyl.*

(103) Schmidlin et Garcia-Banus. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1912, III, 3183. *Phenyl-Biphenyl-naphtyl-methyl.*

(104) Schmidlin et Garcia-Banus. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1912, III, 3188. *Reduktion aromatischer Alkohole mittels aliphatischer Alkohole.*

(105) Schmidlin et Garcia-Banus. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1912, III, 3193. *Isomere und Tautomere organische Magnesium verbindungen.*

(106) Schönberg et Gumlich. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1933, I, 1932. *Uber freie Radikale mit einwertigen Schwefel.*

(107) Tschitschibabin. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1904, IV, 4709. *Uber das sogenannte Hexaphenylâthane.*

(108) Tschitschibabin. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1905, I, 771. *Zur Frage nach der Struktur-formel des Triphenylmethyls.*

(109) Tschitschibabin. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1907, I, 367. *Pentaphenyl-äthan und Hexaphenyl-äthan.*

(110) Tschitschibabin. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1907, II, 1810. *Uber einige phenylierte Derivate des p. p.-Ditolyls.*

(111) Tschitschibabin. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1907, III, 3056. *Uber das Triphenylmethyl.*

(112) Tschitschibabin. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1907, IV, 3965. *Zur Frage nach der Strukturformel.*

(113) Tschitschibabin. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1908, II, 2421. *Uber das P.-Benzhydryl-Tetraphenylmethan.*

(114) Tschitschibabin. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1909, III, 3469. *Zur Frage nach der Existenz des Zweiten.*

(115) Tschitschibabin et Korjagin. — Journal für Praktische Chemie. Année 1913, 196, 510. *Tri β Naphtylmethan und seine derivate.*

(116) Ullmann et Borsum. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1902, III, 2877. *Zur Kenntnis des Hexaphenyläthans.*

(117) Ullmann et Mourawiew. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1905, II, 2213. *Uber Phenylchrysofluoren.*

(118) Vorlander. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1904, II, 2397. *Bis-triphenylmethyl und Hexaphenyläthan.*

(119) Wieland. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1909, III, 3020. *Zur Konstitution des Triphenylmethyls.*

(120) Wieland. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1911, II, 2550. *Uber Triphenylmethyl-peroxyd.*

(121) Wieland et Meyer. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1911, II, 2557. *Uber das Absorptions-spectrum des Triphenylmethyls und der Triphenylcarbinolsalze.*

(122) Wieland. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1915, I, 1096. *Einige Notizen über Triphenylmethyl.*

(123) Wieland, Popper et Seefried. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1922, I, 1816. *Zur Kenntnis der Radikale der basischen Triphenylmethan-farbstoffe.*

(124) Wieland, Hintermaier et Dennstedt. — Liebigs Annalen der Chemie. Année 1927, 452, I. *Uber das Aufterten freier Radikale bei chemischen Reaktionen.*

(125) Wieland, Ploetz et Indest. — Liebigs Annalen der Chemie. Année 1937, 532, 166. *Uber das Auftreten freier Radikale bei chemischen Reaktionen.*

(126) Willstatter et Kalb. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1905, I, 1232. *Uber Chinoïde Derivate des Diphenyls.*

(127) Wittig et Petri. — Liebigs Annalen der Chemie. Année 1934, 513, 26. *Uber das Auftreten freier Radikale bei Isomerisationen.*

(128) Wittig et Kosack. — Liebigs Annalen der Chemie. Année 1937, 529, 167. *Uber den Radikalzerfall von hexavinyl-äthan-derivaten.*

(129) Wittig et Kosack. — Chemical Abstracts. Année 1937- 31, 5342. *Radical dissociation of hexavinylethane derivates.*

(130) Wittig et Obermann. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Année 1935, II, 2214. *Symm. Tetra-(diphenylvinyl)äthan.*

(131) Ziegler, Orth et Weber. — Liebigs Anrtalen der Chemie. Année 1933, 504, 191. *Zur Kenntnis des dreiwertigen Kohlenstoffs.*

(132) Ziegler et Ewald. — Liebigs Annalen der Chemie. Année 1933, 504, 162. *Zur Kenntnis des dreiwertigen Kohlenstoffs.*

(133) Ziegler. — Liebigs Annalen der Chemie. Année 1923, 434, 34. *Uber Tetraaryl-allyl-Radikal und ihre Derivate.*

TABLE DES MATIÈRES

Introduction 7

Première Partie

LE TRIPHÉNYLMÉTHYLE

Chapitre Premier : HISTORIQUE 9
Chapitre Deuxième : PRÉPARATION 13
Chapitre Troisième : PROPRIÉTÉS PHYSIQUES 20
Chapitre Quatrième : PROPRIÉTÉS CHIMIQUES 24

Deuxième Partie

HOMOLOGUES ET ANALOGUES DU TRIPHÉNYLMÉTHYLE

Chapitre Premier : HOMOLOGUES DU TRIPHÉNYLMÉTHYLE :

1° Méthyle-4-Triphénylméthyle $C^{20}H^{17}$ 41
2° Diméthyle-4-4'-Triphénylméthyle $C^{21}H^{19}$ 41
3° Diméthyle-2-4'-Triphénylméthyle $C^{21}H^{19}$ 42
4° Triméthyle-4-4'-4"-Triphénylméthyle $C^{22}H^{21}$ 42

Chapitre Deuxième : ANALOGUES DU TRIPHÉNYLMÉTHYLE :

1° Radicaux libres de formule C^nH^{2n-25} :
Phényl-Fluoryle $C^{19}H^{13}$ 43
2° Radicaux libres de formule C^nH^{2n-29} :
a) Diphényl-α Naphtyl-Méthyle $C^{23}H^{17}$ 45
b) Phényle-α Naphtyl-P. Tolyle-Méthyle $C^{24}H^{19}$ 46
3° Radicaux libres de formule C^nH^{2n-31} :
a) Diphényl-Para-Biphényl-Méthyle $C^{25}H^{19}$ 46
b) Phényl-Biphényl-Orthotolyl-Méthyle $C^{26}H^{21}$ 47
4° Radicaux libres de formule C^nH^{2n-33} :
Parabiphényl-Fluoryle $C^{25}H^{17}$ 47

5° Radicaux libres de formule $C^{n}H^{2n-37}$:
Phényl-Biphényl-α Naphtyl-Méthyle $C^{29}H^{21}$ 48

6° Radicaux libres de formule $C^{n}H^{2n-39}$:
a) Phényle-Di-Parabiphényl-Méthyle $C^{31}H^{23}$ 48
b) Pentaphényléthyle $C^{32}H^{25}$ 49

7° Radicaux libres de formule $C^{n}H^{2n-41}$:
a) Triphénylméthyl-Fluoryle $C^{32}H^{23}$ 50
b) Tri-β Naphtyl-Méthyle $C^{31}H^{21}$ 51

8° Radicaux libres de formule $C^{n}H^{2n-43}$:
α Naphtyl-α-α-Dinaphtylène-Méthyle $C^{31}H^{19}$ 52

9° Radicaux libres de formule $C^{n}H^{2n-45}$:
α Naphtyl-(Diparabiphényl)-Méthyle $C^{35}H^{25}$ 53

10° Radicaux libres de formule $C^{n}H^{2n-47}$:
Tri-Parabiphényl-Méthyle $C^{37}H^{27}$ 53

Chapitre Troisième : BIRADICAUX :

1° Biradicaux de formule $C^{n}H^{2n-40}$:
Bis-2-4-(Diphényl-méthyl)-Benzène $C^{32}H^{24}$ 55

2° Biradicaux de formule $C^{n}H^{2n-48}$:
Bis-4-4'-(Diphényl-méthyl)-Biphénylène $C^{38}H^{28}$ 57

3° Biradicaux de formule $C^{n}H^{2n-56}$:
Bis-4-4'-(Diphényl-Méthyle)-Terphénylène $C^{44}H^{32}$ 57

4° Biradicaux de formule $C^{n}H^{n2-80}$:
Bis-4-4'-(Di-Biphénylméthyl)-Biphénylène $C^{62}H^{44}$ 58

Chapitre Quatrième : RADICAUX AYANT UNE DOUBLE LIAISON DANS LEURS GROUPES DE SUBSTITUTION :

1° Diphényl-(ββ Diphényl-Vinyl)-Méthyle $C^{27}H^{21}$ 60
2° Phényl-Bis(ββ Diphényl-Vinyl)-Méthyle $C^{35}H^{27}$ 60
3° Tri-(ββ Diphényl-Vinyl)-Méthyle $C^{43}H^{33}$ 61

Troisième Partie

CONSTITUTION DU TRIPHÉNYLMÉTHYLE ET DE SES ANALOGUES 63

CONCLUSION 91
BIBLIOGRAPHIE 95

Vu :

Clermont-Ferrand, le 5 Mai 1942.
Le Président du Jury :
Y. VOLMAR.

Vu et Approuvé :

Clermont-Ferrand, le 7 Mai 1942.
Le Doyen de la Faculté de Pharmacie :
A. SARTORY.

Vu et Permis d'Imprimer :

Clermont-Ferrand, le 8 Mai 1942.
Le Recteur de l'Académie,
Président du Conseil de l'Université,
Pour le Recteur,
Le Vice-Président du Conseil de l'Université :
A. DANJON.